

22855

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES

E INGENIERÍA METALÚRGICA



* 5 3 0 9 8 4 6 4 9 1 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

*-53-370629-6

**RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES
DE ÚLTIMA GENERACIÓN EN MEDIOS QUE CONTIENEN
CLORUROS Y MEZCLAS CLORURO-FLUORURO**

TESIS DOCTORAL

M^a DOLORES LÓPEZ GONZÁLEZ

DIRECTORES

Dra. CONCEPCIÓN MERINO CASALS

Dr. ANGEL PARDO GUTIÉRREZ DEL CID

MADRID, 1998



A mis padres, hermanos
y a Juan Miguel

AGRADECIMIENTOS:

A mis directores, la Dra. Concepción Merino y el Dr. Angel Pardo, por el continuo seguimiento y dirección de la Tesis, así como por su ayuda, tanto científica como moral en todo momento.

Al Dr. Enrique Otero Huerta, "Gran Maestro de la Corrosión", mi más sincero agradecimiento por su asesoramiento a lo largo de la realización de este trabajo.

A todos los miembros del Departamento de Ciencia de los Materiales, que en todo momento han estado dispuestos a ofrecerme toda su ayuda y colaboración.

A mis amigos, con los que he compartido la ardua tarea de la investigación científica, especialmente a Paco, que ha sido mi compañero y amigo en el estudio de los "super" aceros. Gracias por vuestra amistad.

A mis padres, de quien he aprendido que con esfuerzo y sacrificio todo se consigue. A mis hermanos, Juan Antonio e Inmaculada, y a Ana, por su gran ayuda, sobre todo en el montaje de la Tesis.

A Juan Miguel, con quien he compartido los buenos y malos momentos de este trabajo y de estos años. Gracias por tu cariño, ayuda y comprensión en todo momento.

RESUMEN

El desarrollo de una sociedad moderna cada vez más industrializada ha dado lugar a la necesidad de buscar materiales cada vez más resistentes a determinados medios agresivos que se producen en la industria, con unas buenas prestaciones en servicio.

Los nuevos aceros inoxidableables tienen que hacer frente a los ambientes corrosivos de los nuevos procesos y a los ambientes corrosivos generados por el tratamiento de los residuos. Condiciones de trabajo frecuente de estos materiales son por ejemplo:

Fluidos enriquecidos en cloruros, fluoruros y ácidos, en medios que pueden ser ácido o neutros, donde los principales tipos de corrosión localizada que se generan son corrosión por picadura, corrosión en resquicio y corrosión bajo tensión.

En los últimos años el desarrollo de los aceros inoxidableables se ha enfocado en los aceros inoxidableables dúplex con 25% de Cr y los aceros inoxidableables austeníticos con 6% en Mo. Ambos proporcionan una solución económica a muchos problemas de corrosión y compiten tanto en propiedades mecánicas como en resistencia a la corrosión.

En el presente trabajo se realiza un estudio comparativo de la resistencia a la corrosión localizada (por picadura y resquicio) de dos aceros inoxidableables de última generación, el acero inoxidableable superaustenítico UNS S31654 y el acero inoxidableable superdúplex UNS S32760 en medios que contienen iones cloruro y en mezclas cloruro-fluoruro, a pH 2, 3.5 y 6.5 a diferentes temperaturas.

Se realizaron ensayos de inmersión en medio de FeCl_3 según la norma ASTM G48 (método A) con el fin de comparar la resistencia a la corrosión por picadura de los dos aceros.

Se realizaron curvas de polarización cíclica en los diferentes medios, con objeto de calcular la TCP y la TCR en ambos materiales, así como estudiar la influencia de la temperatura, la concentración de iones agresivos y el pH en los potenciales de picadura, resquicio y repasivación. Las muestras ensayadas fueron observadas tanto por microscopía óptica como por microscopía electrónica de barrido.

Las condiciones ensayadas están presentes en algunas aplicaciones industriales como son plantas de blanqueo de pulpa, plantas de desulfurización de gases, en la industria química, etc., y resulta interesante desde el punto de vista tanto científico como práctico el estudio del comportamiento a la corrosión localizada de estas aleaciones.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Desarrollo de los aceros inoxidables austeníticos y dúplex.....	8
1.2. Aceros inoxidables austeníticos y dúplex	17
1.2.1. Microestructura	17
1.2.2. Propiedades mecánicas.....	21
1.2.2.1. Características mecánicas.....	22
1.2.2.2. Resistencia al impacto	23
1.2.2.3. Resistencia a la fatiga y a la propagación de grietas	25
1.2.3. Propiedades físicas	26
1.2.4. Conformado.....	27
1.2.4.1. Conformado en frío	27
1.2.4.2. Conformado en caliente.....	27
1.2.5. Resistencia a la corrosión.....	29
1.2.5.1. Resistencia a la corrosión por picadura	35
1.2.5.1.1. Mecanismo de la corrosión por picadura.....	36
1.2.5.1.2. Resistencia equivalente a la picadura	42
1.2.5.1.3. Evaluación de la resistencia a las picaduras	50
1.2.5.1.4. Variables que afectan a la corrosión por picadura.....	59
1.2.5.2. Resistencia a la corrosión en resquicio.....	64
1.2.5.2.1. Mecanismo de la corrosión en resquicio	65
1.2.5.2.2. Evaluación de la resistencia al resquicio	69
1.2.5.2.3. Corrosión en agua de mar	73
1.3. Aplicaciones	77
1.3.1. Industria de la pulpa y del papel.....	77
1.3.2. Aplicaciones en agua de mar.....	81
1.3.3. Industria química y petroquímica.....	84
1.3.4. Equipos de control de contaminación	87

2. PARTE EXPERIMENTAL	89
2.1. Materiales objeto de estudio	91
2.1.1. Composición	91
2.1.2. Estado de recepción	91
2.1.3. Microestructura	92
2.2. Descripción de los ensayos de corrosión	98
2.2.1. Ensayos electroquímicos	98
2.2.2. Ensayos de inmersión	107
2.2.2.1. Ensayo Normalizado	107
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	109
3.1. Material A	111
3.1.1. Ensayos de picadura	
3.1.1.1. Ensayo Normalizado	111
3.1.1.2. Ensayos electroquímicos	
3.1.1.2.1. Disoluciones de cloruros	
A) Temperatura Crítica de Picadura	114
B) Influencia de la Temperatura y del pH	115
C) Influencia de la Concentración y del pH	128
D) Discusión	137
E) Estudio microscópico de las picaduras	142
3.1.1.2.2. Disoluciones de mezclas cloruro-fluoruro	
A) Temperatura Crítica de Picadura	148
B) Influencia de la Temperatura y del pH	148
C) Influencia de la Concentración y del pH	163
D) Discusión	173
E) Estudio microscópico de las picaduras	175
3.1.2. Ensayos de resquicio	
3.1.2.1. Ensayos electroquímicos	
3.1.2.1.1. Disoluciones de cloruro	
A) Temperatura Crítica de Resquicio	185

B) Influencia de la Temperatura y del pH.....	185
C) Influencia de la Concentración y del pH.....	198
D) Discusión.....	206
E) Estudio microscópico del ataque por resquicio.....	211
3.1.2.1.2. Disoluciones de mezclas cloruro-fluoruro	
A) Temperatura Crítica de Resquicio.....	217
B) Influencia de la Temperatura y del pH.....	217
C) Influencia de la Concentración y del pH.....	231
D) Discusión.....	241
E) Estudio microscópico del ataque por resquicio.....	243

3.2. Material B

3.2.1. Ensayos de picadura

3.2.1.1. Ensayo Normalizado	250
3.2.1.2. Ensayos electroquímicos	253
3.2.1.2.1. Disoluciones de cloruros	
A) Temperatura Crítica de Picadura.....	253
B) Influencia de la Temperatura y del pH.....	254
C) Discusión.....	263
D) Estudio microscópico de las picaduras.....	266
3.2.1.2.2. Disoluciones de mezclas cloruro-fluoruro	
A) Temperatura Crítica de Picadura.....	271
B) Influencia de la Temperatura y del pH.....	271
C) Influencia de la Concentración y del pH.....	283
D) Discusión.....	292
E) Estudio microscópico de las picaduras.....	294

3.2.2. Ensayos de resquicio

3.2.2.1. Ensayos electroquímicos	300
3.2.2.1.1. Disoluciones de cloruros	
A) Temperatura Crítica de Resquicio.....	300
B) Influencia de la Temperatura y del pH.....	301
C) Influencia de la Concentración y del pH.....	312
D) Discusión.....	315
E) Estudio microscópico del ataque por resquicio.....	318

3.2.2.1.2. Disoluciones de mezclas cloruro-fluoruro.....	
A) Temperatura Crítica de Resquicio.....	323
B) Influencia de la Temperatura y del pH.....	323
C) Influencia de la Concentración y del pH.....	335
D) Discusión.....	345
E) Estudio microscópico del ataque por resquicio.....	347
3.3. Comparación de resultados	
3.3.1. Disoluciones de cloruros	
3.3.1.1. Resistencia a la corrosión localizada.....	352
A) Ensayo normalizado	352
B) Ensayos electroquímicos	353
B.1) TCP y TCR.....	354
B.2) Potencial de picadura y potencial de resquicio.....	361
B.3) Potenciales de repasivación.....	366
3.3.1.2. Picadura y Resquicio	
A) Material A	
A.1) Temperaturas Críticas	372
A.2) Potenciales Críticos	376
B) Material B	
B.1)Temperatura Crítica.....	380
B.2)Potenciales Críticos	385
3.3.2. Disoluciones mezclas de cloruros-fluoruros.....	389
3.3.2.1. Resistencia a la corrosión localizada.....	389
A) Ensayos electroquímicos	
A.1) Potencial de picadura y potencial de resquicio	389
A.2) Potenciales de repasivación.....	392
3.3.2.3. Picadura y resquicio	
A) Ensayos electroquímicos	
A.1) Material A	398
A.2) Material B.....	401
4. CONCLUSIONES	407

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	413
---	------------

6. APÉNDICE DE TABLAS.....	427
-----------------------------------	------------

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La evolución de los aceros inoxidables comenzó hace más de 80 años y continúa todavía. Actualmente el número de aplicaciones de estos materiales es muy variado y extenso, fundamentalmente en la industria química, petroquímica, en plantas de blanqueo de pulpa, en plantas de desulfuración de gases de combustión, en la industria alimentaria, en la construcción, en usos domésticos, en plantas desalinizadoras,... (1)

Los **aceros inoxidables** son aleaciones hierro-carbono que contienen entre un 12 y un 30% Cr además de otros elementos aleantes. El Cr es el responsable principal de la formación de una película de óxido con carácter pasivo, que le proporciona resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidables se fabrican tanto por forja como por moldeo y son utilizados por su gran resistencia a la corrosión, a elevada temperatura, a la descamación y por su buena tenacidad a baja temperatura. (2)

Dentro de los aceros inoxidables de forja podemos distinguir las siguientes familias:

- * Martensíticos.
- * Ferríticos.
- * Austeníticos.
- * Dúplex.
- * Endurecidos por precipitación.

Su estructura está influenciada por los elementos aleantes. El Cr es el principal elemento que influye en la resistencia a la corrosión. Cuando se añade Cr por encima del 12%, el acero tiene la capacidad de formar una película pasiva que le confiere una elevada resistencia a la corrosión. La adición de otros elementos aleantes, como el Mo mejoran la resistencia de la capa pasiva. El Cr al ser un elemento alfégeno contrae el campo de la fase austenita. La figura 1 muestra el diagrama de equilibrio Fe-Cr, en el cual se pone de manifiesto que cuando la concentración de Cr es mayor del 12% en peso, en ausencia de otros elementos aleantes, se obtiene un acero inoxidable monofásico ferrítico, restringiendo la extensión del campo γ .

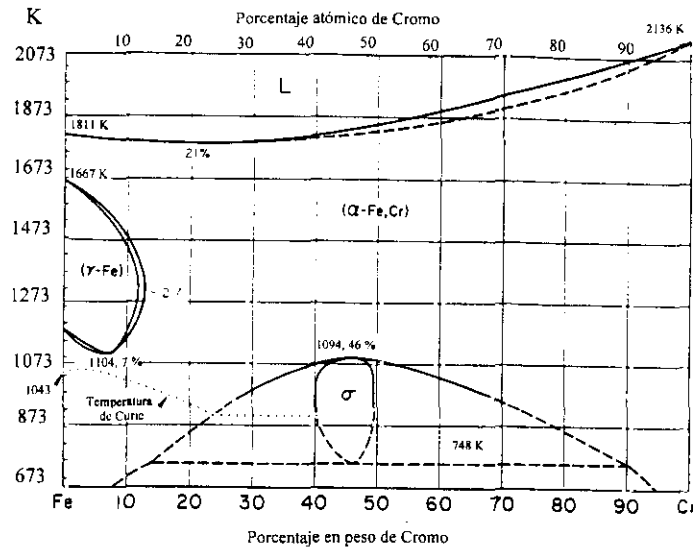


Figura 1. Diagrama Fe-Cr.

El Ni es un elemento importante en los aceros inoxidables. Debido a su carácter gammágeno contrarresta el efecto del Cr y amplía el bucle γ , desplazando la formación de ferrita, como se aprecia en la figura 2. Hace posible que los aceros Fe-Cr-Ni en presencia de otros elementos gammágenos como C, N, Cu y Mn presenten una microestructura austenítica incluso a temperatura ambiente.(3, 4)

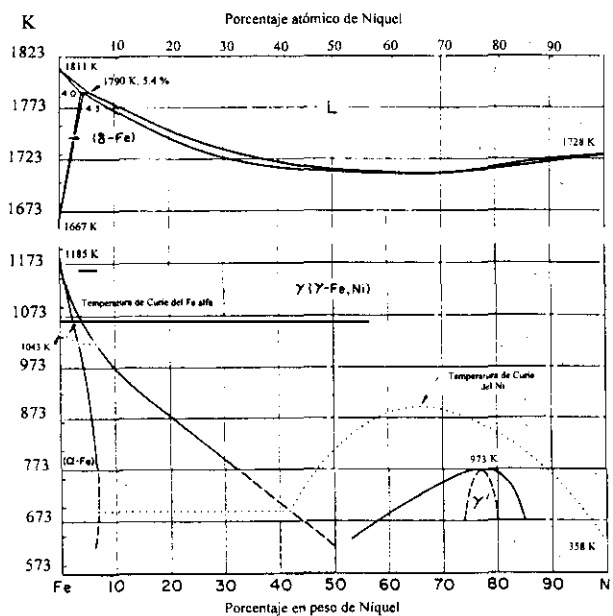


Figura 2. Diagrama Fe-Ni.

Los aceros inoxidables **ferríticos** contienen normalmente entre 11 y 30% Cr, con un porcentaje en C por debajo del 0.12%. Se les añade otros elementos aleantes en pequeñas cantidades para mejorar su resistencia a la corrosión y otras propiedades como la maquinabilidad. Son utilizados por su resistencia a la corrosión y a la formación de escamas (óxidos) a elevada temperatura. Son fuertemente ferromagnéticos. (3)

Su alto contenido en Cr les coloca a la derecha del bucle γ . Su estructura es de fase ferrita desde la temperatura de fusión hasta temperatura ambiente, aunque la combinación de elementos aleantes produce una expansión del campo ferrita-austenita adyacente al bucle γ . (5)

Estos aceros no mejoran su resistencia por temple y revenido y no endurecen apreciablemente por trabajado en frío. Estos hechos junto con su baja tenacidad cuando se sueldan limitan su uso en aplicaciones estructurales. El recocido se realiza para aliviar las tensiones producidas durante la soldadura o el trabajado en frío. También se mejora la resistencia a la corrosión por la homogeneización de la microestructura.

La fragilización por fase σ puede ocurrir durante calentamientos prolongados en el intervalo de 813 a 1143 K (540 a 870°C). Esta fase es un compuesto frágil de Fe-Cr cuya formación está favorecida por el alto contenido de Cr y la presencia de elementos alfégenos. (2)

Los aceros inoxidables **martensíticos** contienen entre 12 y 17% Cr, con 0.1 a 1% C. Su estructura está influenciada principalmente por el contenido en estos elementos. Estos aceros se ablandan por recocido y se endurecen por austenización, temple y revenido, desarrollando elevada resistencia mecánica y al desgaste.

Los dos métodos de recocido que pueden aplicarse son recocido completo y recocido de proceso. El recocido completo se realiza por encima de la temperatura crítica seguido de un enfriamiento muy lento, dando lugar a una estructura de partículas de carburo en una matriz ferrítica. El recocido de proceso consiste en un calentamiento por debajo de la temperatura crítica seguido de un temple en agua, aceite o al aire. Este tratamiento da lugar a una estructura martensítica con suficiente ductilidad y maquinabilidad para que puedan realizarse alguno procesos de conformado.

Para evitar la rotura, la velocidad de enfriamiento después del recocido o del trabajado en caliente debe ser extremadamente lenta, entre 15 y 25°C/hora. Enfriamientos más rápidos, como al aire, deben realizarse por debajo de 813 K (540°C) para evitar la fragilización por temple.

Son revenidos a temperaturas más altas que los aceros de baja aleación para restablecer su ductilidad y tenacidad. Estas temperaturas están en el intervalo de 868 a 1033 K (595 a 760°C). Para evitar la fragilización por temple no deben revenirse o enfriarse lentamente en el intervalo de temperatura de 713 a 813 K (440 a 540°C).

Los aceros inoxidables **austeníticos** constituyen la familia más grande y más utilizada de los aceros inoxidables. Contienen un porcentaje en Cr que varía entre 17 y 25% y 8 y 20% Ni. Se caracterizan por su excelente resistencia a la corrosión, buena soldabilidad, resistencia a elevada temperatura y tenacidad a baja temperatura. Son generalmente amagnéticos. Se endurecen por trabajado en frío. Diversos tratamientos térmicos pueden ser utilizados para aliviar tensiones o mejorar la resistencia a la corrosión.

La sensibilización (precipitación de carburos de cromo en el acero) es un problema que puede ocurrir durante los tratamientos térmicos y las operaciones de soldadura. La precipitación, generalmente de Cr_{23}C_6 , está favorecida por nucleación heterogénea en los límites de grano, lo que hace que la zona adyacente a los límites de grano sea extremadamente sensible a la corrosión intergranular en ciertos ambientes. Se utilizan varios métodos para reducir la sensibilización como disminuir la concentración de C, emplear material recocido, o estabilizar la estructura austenítica.

Los grados estabilizados contienen elementos aleantes, como Nb, Ta y Ti, que se combinan preferentemente con el C para formar carburos más estables que el que se forma con el Cr, lo cual dificulta la desprotección de los aceros inoxidables por pérdida de cromo.

La estructura cúbica centrada en las caras proporciona una excelente resistencia a elevada temperatura y tenacidad a baja temperatura, que se obtiene por la presencia de Ni, además otros elementos fuertemente gammágenos que están presentes como Mn y N. El C no se usa en grandes cantidades porque reduce la resistencia a la corrosión intergranular. El Mo se añade para mejorar la resistencia de la capa pasiva a la picadura.

Su elevada tenacidad a bajas temperaturas, derivada de su estructura cúbica centrada en las caras, hace que estos aceros sean el grupo más importante para aplicaciones criogénicas. (4)

Los aceros inoxidables **dúplex** son aleaciones que contienen entre 23 y 30% Cr y entre 2.5 y 7% Ni. Se caracterizan por poseer una estructura bifásica de granos de ferrita y austenita. Poseen ciertas cualidades deseables que los aceros austeníticos y ferríticos no poseen. Tienen mayor resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión que los aceros inoxidables austeníticos y mayor tenacidad y facilidad de fabricación que los aceros inoxidables ferríticos.

A estos aceros se les añade N para asegurar que el balance ferrita-austenita sea el adecuado en condiciones de enfriamiento rápido, como en la soldadura. Su coeficiente de expansión térmica es intermedio entre los aceros al C y los aceros inoxidables austeníticos. Se conforman en caliente y se recuecen en el intervalo de temperatura 1273-1423K (1000-1150°C) y posteriormente se templean para prevenir la precipitación de fases indeseables. (1)

Los aceros inoxidables **endurecidos por precipitación** son aleaciones que contienen entre 10 y 30% Cr, con cantidades variables de Ni y Mo. Las fases responsables del endurecimiento se forman por adición de Cu, Al, Ti y Nb. Poseen una alta resistencia mecánica sin una pérdida significativa de la resistencia a la corrosión en muchas aplicaciones. Incluso a elevada temperatura poseen una buena resistencia. (3)

Después de una visión rápida sobre los aceros inoxidables y las principales familias nos centraremos principalmente en los aceros inoxidables austeníticos y dúplex, ya que constituyen el material objeto de estudio de este trabajo.

1.1 DESARROLLO DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS Y DUPLEX

Los aceros inoxidable se desarrollaron durante las primeras décadas de este siglo en Gran Bretaña y Alemania.

Los primeros aceros inoxidable fueron los aceros ferríticos y martensíticos Fe-Cr, aunque pronto los aceros austeníticos Fe-Cr-Ni se convirtieron en el grupo más numeroso, debido principalmente a su facilidad de producción y fabricación.

El primer acero inoxidable austenítico, V2A, fue desarrollado en 1912 en Krupp (6) y tenía una composición aproximada de 0.3% C, 20% Cr y 7% Ni. Fue el precursor del acero inoxidable Cr-Ni, más conocido como AISI 304. Su producción comercial en grandes cantidades no comenzó hasta después de la 1ª Guerra Mundial, alrededor de 1920.

En 1927, Bain y Griffiths (7) presentaron los diagramas de fases de los sistemas Fe-Cr-Ni, donde las aleaciones bifásicas austenítico-ferríticas se caracterizaban por poseer un porcentaje en peso de Cr entre 22-30 y 1.2-9.7 de Ni.

El medio agresivo que dio pie al desarrollo de aleaciones inoxidable austeníticas en los años 30 fue el ácido sulfúrico. En Francia fue desarrollado el acero inoxidable austenítico Uranus B6, con una composición de 20% Cr, 25% Ni, 4.5% Mo y 1.5% Cu y en USA, la aleación 20, de composición 20% Cr, 30% Ni, 2.5% Mo y 3.5% Cu. Esta última aleación debido a su alto contenido en aleantes tenía una limitada capacidad para ser conformada en caliente. Más tarde este problema fue remediado mediante la adición de varios elementos en trazas y todavía se utiliza en medios que contienen ácido sulfúrico. (8)

En los aceros inoxidables austeníticos, la adición de Mo y Si se utilizó para mejorar la resistencia a la corrosión a los ácidos, sobre todo en la industria del papel y la pulpa, mientras que el aumento en el nivel de Cr se utilizó para conseguir una mayor resistencia a la oxidación a elevada temperatura.

Con los hornos y las técnicas de afino existentes, los niveles mínimos de carbono que podían alcanzarse hacían a estos aceros sensibles a la precipitación de carburos en el límite de grano cuando se realizaban tratamientos térmicos o de soldadura; la zona afectada por el calor después de soldar podía quedar sensibilizada al ataque por corrosión intergranular.

En 1930 las acererías de Avesta desarrollaron dos aceros inoxidables austenítico-ferríticos (dúplex). El principal objetivo era reducir el problema del ataque por corrosión intergranular que se presentaba en los aceros austeníticos. La composición de alguna de las aleaciones que se estudiaron se muestra en la tabla 1.

UNS S	C _{MAX}	Cr	Ni	Mo	N	OTROS
(453E)	0.1	26	4	-	-	
32900 (453S)	0.1	26	5	1.5	-	
32404	0.08	21	5	2.7	-	Cu
31200	0.03	25	5	1.5	0.15	
31500	0.03	18.5	5	2.7	0.1	Si
32304	0.03	23	4	0.2	0.1	
31803	0.03	22	5	3	0.17	
32750	0.03	25	7	4	0.28	
32760	0.03	25	7	3.7	0.25	W, Cu

Tabla 1. Composición típica de algunos aceros inoxidables dúplex.

Los elementos aleantes presentes en el acero inoxidable dúplex 453E son Cr y Ni, mientras que al grado 453S se le añadía además Mo para mejorar la resistencia a la corrosión localizada. La adición de Mo se compensa con un mayor contenido en Ni para mantener el balance ferrita-austenita. Estos aceros tienen prácticamente el mismo contenido en C que los austeníticos, pero muestran una mejor resistencia a la corrosión intergranular, así como igual o mejor resistencia a la corrosión generalizada.

En 1932 Payson y Harrison (9) y en 1933 Lindh (10) describieron el efecto positivo que una microestructura dúplex tiene en la resistencia a la corrosión intergranular. El primer acero inoxidable austenítico-ferrítico contenía entre un 60-70% de ferrita después de recocido a 1273-1323 K (1000-1050°C) y posterior temple. La microestructura dúplex resulta más resistente mecánicamente que la monofásica que presentan los aceros austeníticos como se puede observar en la tabla 2.

		Grado 453E	Grado 453S	Grado 304
Límite elástico	MPa	510	590	280
Resistencia a tracción	MPa	640	715	590
Alargamiento	%	25	21	50
Estricción	%	48	40	70
Dureza	Brinell	220	240	170

Tabla 2. Propiedades mecánicas de dos aceros inoxidables austenítico-ferríticos.

En la década de los 30 el grado 453E se usó para diferentes aplicaciones a elevada temperatura, mientras que el grado 453S, que contenía Mo, se utilizó en forma de chapas, barras y piezas de moldeo principalmente en la industria de la pulpa de papel al sulfito. Las interesantes propiedades de los aceros austenítico-ferríticos tuvieron como resultado la producción de un gran tonelaje de los mismos.

En 1932, los aceros inoxidables dúplex alcanzaron el 6.5% de la producción total de los aceros inoxidables. Esta producción se mantuvo casi constante en los años siguientes. Durante la 2ª Guerra Mundial la escasez de materias primas, especialmente de Ni, hizo aumentar el interés por los aceros inoxidables dúplex.

Aunque el uso de los aceros inoxidables dúplex estaba ya bastante extendido, el grado 453S no fue incluido en la Swedish Standard como SIS 2324 hasta el año 1947. La norma AISI lo clasificó con el número 329. Este grado todavía se produce en una versión ligeramente modificada con menor contenido en C y con adición de N. Se utiliza principalmente en la fabricación de barras y piezas de forja para componentes rotatorios.

Suecia no fue la única productora de aceros inoxidables dúplex en la década de los años 30; otra fundición producía también aceros dúplex durante estos años. En Francia, la compañía J. Holtzer desarrolló accidentalmente una aleación con 20% Cr, 8% Ni, 2.5% Mo mientras estaba produciendo un acero inoxidable austenítico del tipo AISI 316 (18% Cr, 11% Ni, 2% Mo). En los ensayos de laboratorio se observó que las probetas resistían a la corrosión intergranular a pesar de haber sido sensibilizadas. Este material no era sensible a la corrosión intergranular, debido a la formación discontinua de carburos en su matriz ferrítico-austenítica. Este descubrimiento se patentó en 1936. A partir de esta patente se desarrolló el acero inoxidable Uranus 50 (UNS S32404), que fue el pionero de los aceros inoxidables dúplex. (11)

Se han desarrollado muchos grados de aceros inoxidables dúplex desde la década de los años 30 para condiciones específicas de servicio con objeto de resolver diferentes problemas metalúrgicos.

Con la mejora en las técnicas de afino en horno eléctrico es posible disminuir gradualmente la concentración de C en los aceros inoxidables.

En la década de los 40 se observó que los aceros inoxidables austeníticos mostraban una clara sensibilidad a la corrosión bajo tensión (SCC). También se descubrió que las adiciones de ferrita reducían esta sensibilidad. Colombier y Hochmann (12) describieron la alta resistencia a la corrosión bajo tensión de los aceros inoxidables dúplex. Así comenzaron a diseñarse los nuevos aceros inoxidables dúplex que resisten a la corrosión bajo tensión. Uno de los primeros fue el 3RE60 (UNS S31500). Este grado tiene un menor contenido en Cr, pero mayor cantidad de Mo y Si que la primera aleación dúplex, según puede verse en la tabla 1. El Si se añade en el horno para mejorar la resistencia a la corrosión bajo tensión. Este grado se utilizó en componentes, que anteriormente se fabricaban con aceros austeníticos del tipo AISI 304 o AISI 316 y que habían tenido problemas de SCC. El N no se añadió a este acero debido a los problemas de conformado en caliente que se presentaban.

En los años 60 fue introducida una aleación inoxidable austenítica, denominada NSCD, que mostraba una elevada resistencia en agua de mar y con un contenido en Mo del 5% aproximadamente. En 1967 INCO solicitó una patente para una aleación con 14-21% Cr, 20-40% Ni y 6-12% Mo (13), donde se mejoraba la resistencia a la corrosión en medios que contenían cloruros, como por ejemplo en agua de mar. De acuerdo con esta patente en los años 70 se introdujo el acero inoxidable austenítico AL-6X, de composición 20% Cr, 25% Ni y 6% Mo.

Aunque los primeros aceros inoxidables dúplex tenían una mejor resistencia a la corrosión intergranular que los aceros austeníticos, en la soldadura con arco, con bajo aporte energético podía aparecer una zona afectada por el calor (ZAC) completamente ferrítica, susceptible de sufrir corrosión intergranular, como consecuencia de la precipitación de carburos en el límite de grano, ya que los primeros grados dúplex contenían un nivel alto de esta fase, en la cual la solubilidad del C es baja.

A finales de 1960 se demostró que la adición de N retarda la precipitación de carburos y fases intermetálicas en los aceros inoxidables austeníticos. Un acero donde se utilizó este conocimiento fue el grado alemán 1.4439 que contiene un 4%

Mo y un 0.15% N; desde entonces ha encontrado su aplicación en ambientes de corrosión severos como intercambiadores de calor, plantas de desulfuración de gases (FGD) y plantas de blanqueo de pulpa y de papel.

Se han desarrollado otras aleaciones donde se utiliza el efecto austenitizante del N. Así para conseguir una alta solubilidad del N y un elevado nivel del mismo, se ha ensayado con Mn como aleante. El resultado fue el desarrollo de grados austeníticos altamente aleados con una elevada resistencia a la corrosión y una mejora de la resistencia mecánica. Un ejemplo es la aleación Antinit 3974, cuya composición se muestra en la tabla 3 y que fue utilizada en submarinos amagnéticos.

A principios de 1970 se desarrolló una aleación utilizada en la producción de urea que contenía N, el grado 2RE69, con alto contenido en Cr y Ni y con una buena resistencia a la corrosión en ambientes con cloruros y ácido nítrico.

La aleación B6, más conocida hoy como 904L, tuvo un amplio uso a partir de 1970 en aplicaciones tales como la industria química y la industria del papel y la pulpa. La razón del aumento en su uso fue la mejora de la capacidad de producción debido a la introducción de nuevas técnicas de afino, tales como AOD (Decarburación con Oxígeno y Argón), desarrolladas a principios de los años 70.

Estas técnicas permiten un mayor control de la adición de aleantes y mejoran la separación de elementos indeseables.

En estos años fue desarrollado un acero inoxidable austenítico altamente aleado para trabajar en medios con ácido fosfórico, el grado Sanicro 28, con un alto contenido en Cr y Ni, que mostró una alta resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión.

En 1976 Avesta Jernverks AB patentó e introdujo el 254 SMO (14), un acero inoxidable superaustenítico con 6% de Mo que contenía 20% Cr, 18% Ni, 6% de Mo, 0.7% Cu y 0.2% N. La adición de N hace que la precipitación de fases intermetálicas sea más lenta y se mejoran las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. Se desarrollaron otros aceros con el mismo contenido en N y Mo como el AL-6XN y

el Cronifer 1925hMo. La característica común de este tipo de aceros inoxidables austeníticos con 6% Mo es su resistencia a la corrosión por picadura y resqueio. Por ello estas aleaciones han sido ampliamente utilizadas en las industrias cercanas a la costa, plantas de desalinización, plantas de blanqueo (en las etapas donde hay cloro y dióxido de cloro) así como en las plantas de desulfuración de gases de combustión.

ALEACIÓN	DENOMINACIÓN		COMPOSICIÓN								PRE
	EN	UNS	C _{max}	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	N	Otros	
304	1.4301	S30400	0.08	18	9	-	-	-	-	-	18
316L	1.440	S31603	0.03	17	12	2	-	-	-	-	24
Aleación 20	-	-	0.05	20	30	2.5	-	3.5	-	-	32
B6,904L	1.4539	N08904	0.02	20	25	4.5	-	1.5	-	-	35
Sanicro28	1.4563	N08028	0.02	27	31	3.5	-	1	-	-	39
NSCD	-	-	0.03	17	16	5.5	-	2.5	-	-	35
AL-6X	-	N08366	0.03	20	25	6	-	-	-	-	40
AL-6XN	-	N08367	0.03	20.5	24	6.3	-	-	0.22	-	45
1.4439	1.4439	S31726	0.03	17	14	4	-	-	0.15	-	33
2RE69	1.4466	S31050	0.02	25	22	2	-	-	0.12	-	37
VEW 963	-	-	0.03	17	16	6.3	-	1.6	0.15	-	40
Antinit3974	-	-	0.03	23	17	3	6	-	0.4	0.2Nb	39
254SMO	1.4547	S31254	0.02	20	18	6.1	-	0.7	0.2	-	43
1925hMo	1.4529	N08925	0.02	20	25	6.2	-	0.7	0.2	-	44
SX	-	S32615	0.02	17.5	20	1	-	2	-	5Si	21
Aleación 31	1.4562	N08031	0.02	27	31	6.5	-	1.2	0.2	-	52
1.4565	1.4565	S34565	0.03	24	18	4.5	6	-	0.4	-	45
654SMO	1.4652	S32654	0.02	24	22	7.3	0.02	0.5	0.5	-	56

Tabla 3. Composición de algunos aceros inoxidables austeníticos.

En la década de los 70 se produce el desarrollo de un acero inoxidable austenítico con un elevado contenido en Si que se utiliza en medios que contienen ácido sulfúrico concentrado a elevada temperatura y también en medios con elevadas concentraciones de ácido nítrico. Avesta Jernverk y Aceros Sandvik, conjuntamente, desarrollaron y patentaron esta aleación, que más tarde se denominaría SX y contenía 5% Si y 2% Cu.

A partir de los años 60 se han ido desarrollando nuevos aceros inoxidables dúplex que proporcionan una interesante combinación de propiedades. Existen numerosos productos fabricados con aceros inoxidables dúplex que cubren la

mayoría de los requerimientos para el diseño, fabricación de equipos, componentes de maquinaria, tuberías (15) ...etc.

El desarrollo en la década de los 70 de un acero inoxidable dúplex con 22% de Cr se enfocó hacia la eliminación del problema de la susceptibilidad a la corrosión intergranular de la ZAC. Aplicaciones específicas exigían que los nuevos aceros fueran resistentes a la corrosión intergranular después de soldados. El resultado fue un alto contenido en aleantes, incluyendo el N.

El acero dúplex con 22% Cr (S31803) tiene mayor resistencia mecánica y mejor resistencia a la corrosión que los tipos AISI 316L y AISI 317L. Se fabricó a nivel mundial y durante la década de los 80 aumentó su demanda, particularmente en la industria cercana a la costa. Se han desarrollado numerosos trabajos de investigación con el fin de estudiar la soldadura en este tipo de aceros, así como el efecto sobre sus propiedades (16).

En esta década se utilizó el grado Sanicro 28 y se añadieron otros elementos aleantes. La aleación 31 es un ejemplo de acero inoxidable austenítico donde se ha aumentado la concentración de Mo y N. Debido al elevado contenido de Cr, este grado presenta una mayor resistencia a la corrosión por picadura que los grados con 6% Mo.

En Suecia y en Alemania se han desarrollado aleaciones inoxidables austeníticas con elevado contenido de Cr, Mo, Mn y N. Los grados 934LN y 1.4565, que contienen 0.4% N, muestran una resistencia a la corrosión similar pero una resistencia mecánica superior comparados con los grados con 6% Mo.

En estos últimos años se estudió por primera vez el papel del N como controlante de la microestructura en los ciclos térmicos de soldadura. Se utilizaron programas termodinámicos para determinar el desarrollo de las fases tanto durante el tratamiento térmico como en el ciclo térmico de soldadura. Se seleccionó una composición equilibrada para obtener una microestructura óptima en metal base, baño de soldadura y ZAC. El N juega un papel importante como controlador de la

cinética de las transformaciones de fase en estado sólido bajo condiciones de quasiequilibrio (17).

Así mismo los datos termodinámicos permitieron el desarrollo de los nuevos aceros inoxidable superdúplex. En el acero superdúplex UNS S32750, la composición y el balance de ferrita-austenita se optimizaron para conseguir las mejores propiedades incluyendo la resistencia a la corrosión por picadura.

En los años 80 también se desarrollaron aceros inoxidable dúplex de baja aleación. Un ejemplo es el grado S32304, de mayor resistencia a la corrosión que el acero AISI 304L y comparable con el acero AISI 316L.

En la tabla 1 se muestra la composición de dos aceros superdúplex (UNS S32750 y UNS S32760), caracterizados por estar altamente aleados y poseer una mayor resistencia mecánica y a la corrosión comparado con el dúplex 22% Cr. (18)

El acero inoxidable superdúplex resulta una alternativa competitiva frente a los aceros superausteníticos, que contienen un 6% Mo, para el servicio en ambientes agresivos. Estos aceros son también seleccionados para sistemas de alta presión y de agua de mar en las industrias cercanas a la costa.

El uso de bases de datos termodinámicas para predecir la solubilidad del N en los aceros inoxidable austeníticos altamente aleados dio lugar al desarrollo de nuevos aceros, tales como la aleación 654 SMO (19), donde aumentando los contenidos de Cr y Mo se pueden alcanzar contenidos más elevados de N con pequeñas adiciones de Mn. En la tabla 3 podemos observar la composición de esta aleación. Se trata de un acero inoxidable superaustenítico altamente aleado y producido recientemente, que presenta una resistencia a la corrosión tan buena como las mejores aleaciones base Ni.

1.2 ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS Y DÚPLEX

1.2.1 MICROESTRUCTURA

Los aceros inoxidable austeníticos debido a su elevado contenido en Ni, así como de otros elementos austenitizantes como N y Mn, poseen una microestructura monofásica de granos de austenita (γ : cúbica centrada en las caras), que puede ser retenida a temperatura ambiente (1).

Los aceros inoxidable dúplex se caracterizan por poseer una microestructura bifásica de granos de austenita (γ : cúbica centrada en las caras) y ferrita (δ ó α : cúbica centrada en el cuerpo).

Dentro del grupo de estas aleaciones, podemos encontrar aleaciones de forja y de moldeo. Las aleaciones de forja se obtienen por trabajado en frío, seguido de un recocido y temple, que lleva consigo un control simultáneo de la composición química y la temperatura de recocido. Exhiben la textura característica de laminación. (18)

Los aceros inoxidable dúplex están constituidos por Cr, Ni, Mo y N como elementos principales de aleación y en algunos casos por aleantes secundarios como Si, Cu, W y Mn. Debido al gran número de aleantes que poseen, resulta muy difícil predecir su microestructura, por lo que se recurre a representar el diagrama de fases a través de diagramas pseudobinario Fe-Cr-Ni, en los que se fija el porcentaje de Fe. En la figura 3 se muestra el diagrama pseudobinario para un 68% de Fe. La proporción de cada fase y su composición se indican para una temperatura de recocido T_0 , donde A_0 es la composición de la ferrita y B_0 la de la austenita.

En la práctica, la temperatura de recocido se elige como la más baja posible, pero suficiente para solubilizar los precipitados. La fracción volumétrica de cada fase depende de la composición de la aleación y de la temperatura de solubilización empleada.

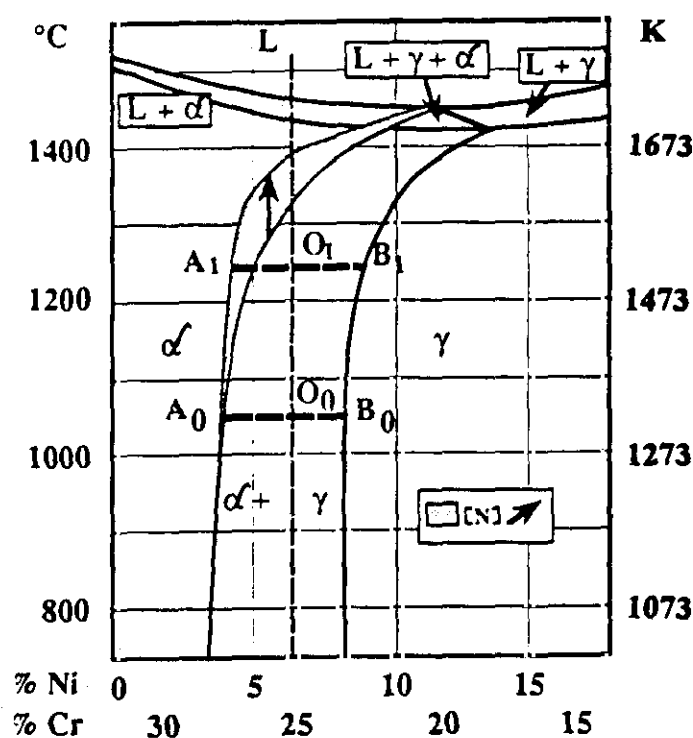


Figura 3. Diagrama pseudobinario Fe-Cr-Ni.

La solidificación se produce por transformación de la fase líquida a fase ferrita δ . Cuando la temperatura de la aleación disminuye hasta alcanzar la línea de solvus, comienza la transformación $\delta \rightarrow \gamma$. Las características de esta transformación están en función de la composición química del acero y la velocidad de enfriamiento a través de la región bifásica (11).

Los elementos aleantes no están uniformemente distribuidos en estos materiales. En la figura 4 se observan como se reparten entre las dos fases: en γ se concentran la mayoría de elementos gammágenos como N, C, Ni, Cu y Mn, mientras que α se enriquece en Cr, W, Mo, Si, los denominados elementos alfégenos (20).

AUSTENITA	FERRITA
Ni	Cr
N	Mo
Cu	Si
Mn	W
C	

Figura 4. Esquema del reparto de los principales elementos aleantes en los aceros inoxidables dúplex.

En la tabla 4 se muestran los coeficientes de reparto de los distintos elementos entre las fases ferrita y austenita para los aceros inoxidables dúplex más comunes. Estos datos han sido calculados por microanálisis EDS (Espectroscopía de Rayos X por Energía Dispersiva). (11)

TIPO	T° (K)	Cr	Ni	Mo	N	Si	Cu	Mn	W	P
AF22	1273	1.2	0.54	1.65	-	-	-	-	-	-
UR 35N	1233	1.19	0.61	1.65	-	1.16	0.68	0.89	-	2.38
UR 35N3Cu	1248	1.2	0.6	1.7	-	1.19	0.66	0.87	-	-
UR45N	1253	1.1	0.61	1.66	-	1.16	0.67	0.86	-	2.31
SAF 2205	1253	1.2	0.58	1.72	0.2*	-	-	-	-	-
DP3 (SEM)	1293	1.1	0.74	1.49	-	1.19	-	1.01	2	-
UR52N	1313	1.15	0.65	1.6	-	1.19	0.69	0.87	-	2.9
UR52N ⁺	1333	1.11	0.66	1.49	-	1.15	0.71	-	-	-
SAF 2507	1333	1.13	0.7	1.3	0.125**	-	-	-	-	-
SAF 2507	1333	1.12	0.6	1.58	-	1.19	-	0.95	-	-
ZERON 100	1353	1.16	0.65	1.57	-	1.10	0.73	0.94	-	-

* : (N) = 0.05 en α y (N) = 0.25 en γ

** : (N) = 0.06 en α y (N) = 0.48 en γ

Tabla 4. Coeficientes de reparto ($[\alpha]$) / ($[\gamma]$) entre las fases ferrita y austenita en diversos aceros inoxidables dúplex.

1.2.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

En la figura 5 se muestran algunas propiedades mecánicas típicas de los aceros inoxidable, más concretamente de los tres tipos de las llamadas “super” aleaciones y de los aceros inoxidable austeníticos convencionales (21).

Comparando los aceros inoxidable austeníticos, superausteníticos, superdúplex y superferríticos podemos observar que:

- El límite elástico, la resistencia a tracción y la dureza alcanzan el mayor valor en los aceros superdúplex.
- El valor de % de alargamiento para los aceros inoxidable superdúplex se sitúa en un valor intermedio entre los aceros inoxidable austeníticos, superausteníticos y superferríticos.

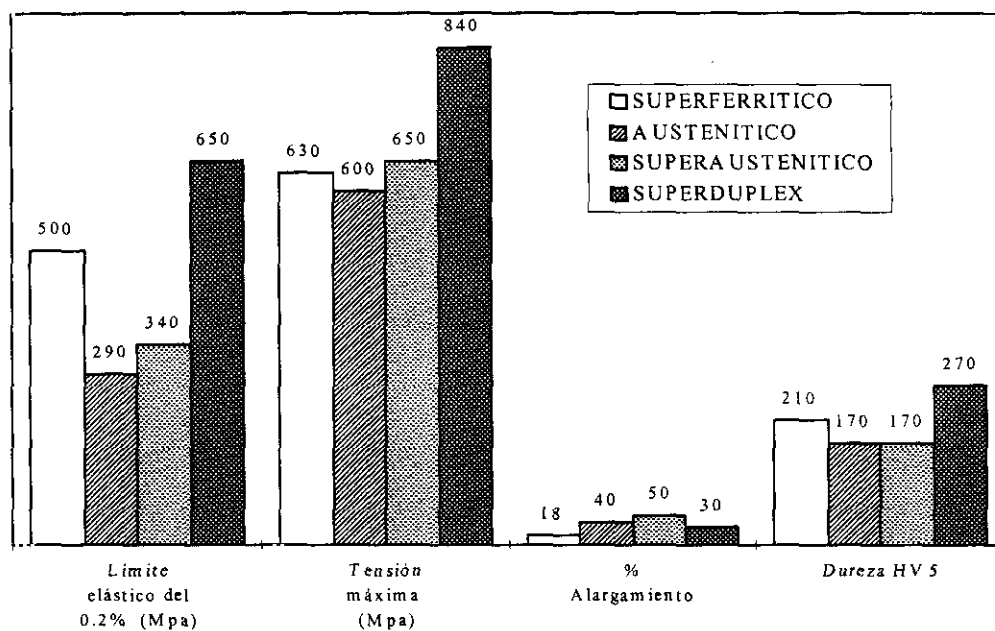


Figura 5. Propiedades mecánicas típicas de algunos aceros inoxidable.

1.2.2.1 CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS

Los aceros inoxidables austeníticos se caracterizan por poseer una moderada resistencia mecánica combinada con una alta ductilidad. (22, 23)

En los nuevos aceros inoxidables superausteníticos, con un elevado contenido en N, el límite elástico puede aumentar entre un 50-100% respecto a los aceros inoxidables austeníticos convencionales, a la vez que se conserva la ductilidad y tenacidad que les caracteriza. (24)

Una de las características más importantes de los aceros inoxidables dúplex y superdúplex es su alta resistencia mecánica, que unida a su resistencia a la corrosión localizada, hace a estos materiales muy interesantes para determinadas aplicaciones industriales, que más adelante serán comentadas.

La alta resistencia mecánica es el resultado de varios mecanismos simultáneos:

- Endurecimiento por solución sólida intersticial (C, N), endurecimiento por solución sólida sustitucional (Cr, Mo, Ni...) y posible endurecimiento debido a la formación de fases secundarias por precipitación en la matriz tanto para los aceros inoxidables austeníticos como para los dúplex.
- En los aceros inoxidables dúplex la presencia de dos fases da lugar a que en el tratamiento térmico se evite su mutuo crecimiento, produciéndose endurecimiento por afino de grano.

La combinación de estos mecanismos explica sus buenas propiedades mecánicas.

Para el caso de los aceros inoxidables dúplex es importante el papel que juega el N. Al aumentar el contenido en N aumenta la resistencia de la austenita por endurecimiento por solución sólida intersticial. La ferrita es una fase más dura que la austenita, pero para contenidos en N superiores a 0.2%, la austenita puede llegar a superar la dureza de la ferrita (25).

Se ha estudiado la influencia del espesor de la chapa en las propiedades mecánicas de estos últimos aceros inoxidable. Estas comienzan a aumentar anisotrópicamente conforme la aleación se endurece y medida que se reduce el espesor. La dureza y la anisotropía se deben al refinamiento de la estructura y a que los granos de ferrita y austenita se alargan en la dirección del laminado (26).

Las fases intermetálicas σ y χ influyen principalmente en la ductilidad de la aleación. Su presencia debe ser evitada, ya que reducen la ductilidad y la tenacidad. Adiciones de Cu endurecen la aleación, sin una pérdida excesiva de la ductilidad.

La tabla 5 (21, 22) muestra algunas propiedades mecánicas típicas de una serie de aceros inoxidables austeníticos, superausteníticos, dúplex y superdúplex. Los ensayos están realizados en chapas de espesores mayores de 25 mm en la dirección transversal de laminación.

MATERIAL		PROPIEDADES MECÁNICAS TÍPICAS				
Denominación ASTM	Denominación AVESTA	Límite elástico $R_{p0.2}$ (MPa)	Tensión máxima R_m (MPa)	Alargamiento A_5 (%)	Energía de impacto V (J/cm ²)	Dureza Brinell
S32304	SAF 2304	400	600	25	100	230
S31803	2205	480	680	25	100	290
S32750	SAF 2507	540	780	25	100	310
N08904	904L	220	500	35	120	180
S31254	254 SMO	300	650	35	120	210
S31654	654 SMO	430	750	40	120	250

Tabla 5. Propiedades mecánicas típicas de aceros inoxidables austeníticos y dúplex laminados en caliente.

1.2.2.2 RESISTENCIA AL IMPACTO

El comportamiento de los aceros dúplex respecto a la resistencia al impacto se encuentra entre la de los aceros inoxidables superausteníticos (más tenaces) y los aceros inoxidables superferríticos. En general, los aceros inoxidables austeníticos presentan una tenacidad aceptable hasta temperaturas de 77 K (-196°C) mientras que la de los aceros inoxidables dúplex se encuentra en 213 K (-60°C), como puede

observarse en la figura 6. Sin embargo los aceros superdúplex tienen menor tenacidad debido posiblemente a las variaciones en la textura y a los elementos de aleación secundarios.

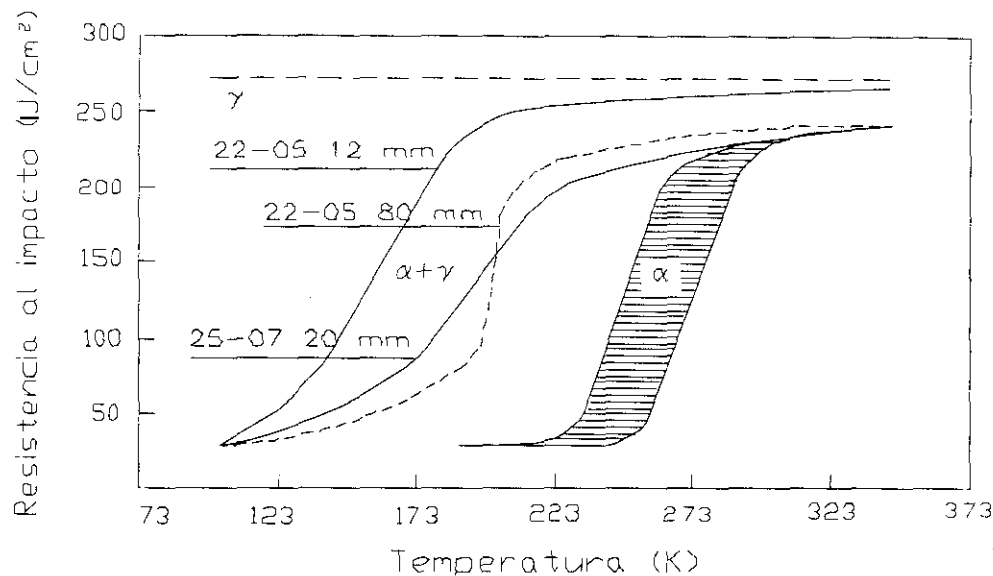


Figura 6. Curva de transición dúctil-frágil para algunos aceros inoxidables dúplex.

Es importante destacar los siguientes aspectos para los aceros inoxidables dúplex y superdúplex:

- La precipitación de fases intermetálicas, tales como σ y χ , reducen la tenacidad y hace a estas aleaciones inadecuadas para aplicaciones industriales. Este fenómeno es particularmente importante en los aceros superdúplex, donde las transformaciones son más rápidas. Por ello se recomienda que la temperatura de recocido oscile entre 1323 y 1373 K (1050-1100 °C) seguido de un enfriamiento rápido (por ejemplo un temple en agua).
- Las bajas temperaturas en los tratamientos de endurecimiento conducen a una reducción de la resistencia al impacto, sin embargo, en aleaciones que contienen Cu, es posible optimizar las condiciones de tratamiento: unas pocas horas a 673-773 K (400-500°C), así como obtener una dureza apreciable, manteniendo la tenacidad.

- Envejecimientos prolongados en el intervalo 553-623 K (280-350°C) pueden producir una disminución de la tenacidad lo que desplaza la curva de transición dúctil-frágil hacia temperaturas más altas. (11)
- El conformado en frío también reduce la resistencia al impacto a temperatura ambiente e incrementa la temperatura de transición dúctil-frágil. (27)

El uso de los aceros inoxidables dúplex y superdúplex debe ser limitado a un intervalo de temperaturas comprendido entre 223 y 573 K (-50 y 300°C). Para muchas aplicaciones este intervalo debe ser aún más estricto.

1.2.2.3 RESISTENCIA A LA FATIGA Y A LA PROPAGACIÓN DE GRIETAS

En los ensayos de fatiga de la viga rotatoria realizados a los distintos tipos de aceros inoxidables se ha encontrado que el límite de fatiga es aproximadamente el 50% de su UTS (valor de resistencia máximo). Sin embargo, para materiales con $UTS > 1000$ MPa, el valor encontrado es menor del 50%.

En ambientes marinos los resultados obtenidos son similares, pero muestran gran dispersión. El límite de fatiga varía entre el 25 y el 50% de UTS para los aceros austeníticos y superdúplex frente a los aceros martensíticos y aleaciones endurecidas por precipitación que varían en un intervalo del 10 al 20%.

En ambientes marinos la relación entre el límite de fatiga en el medio corrosivo y el límite a fatiga en el aire viene dado por el valor de PRE (Resistencia equivalente a la picadura). Esta relación es 1 para aceros austeníticos y dúplex con $PRE > 40$.

Se ha encontrado que el comportamiento tanto a fatiga como a la fatiga con corrosión en los aceros inoxidables superdúplex y superausteníticos es al menos equivalente en la mayoría de las aplicaciones. (11)

1.2.3 PROPIEDADES FÍSICAS

En la tabla 6 se muestran algunas de las propiedades físicas más importantes de los aceros inoxidables.

Para los aceros inoxidables austeníticos y dúplex hay que destacar (11) :

- El bajo coeficiente de dilatación térmica de los aceros inoxidables dúplex, similar al de los aceros ferríticos, ayuda a reducir el uso de las juntas de expansión y hace a estos materiales adecuados para usos donde se producen ciclos térmicos.
- La conductividad térmica es ligeramente superior a la de los aceros inoxidables austeníticos, la cual, asociada con la baja dilatación térmica, hace a los aceros inoxidables dúplex buenos candidatos para aplicaciones en cambiadores de calor.
- La presencia de un 50% de ferrita permite inducir en estos materiales campos magnéticos, lo cual hace posible la sujeción con mordazas magnéticas para su mecanizado.

Tipos		Temperatura K	Módulo de Young GPa	Coeficiente de dilatación térmica 10^{-6} K^{-1}	Calor específico $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Conductividad Térmica $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
α	A516	293	205	12.5	450	60
	S43000	293	205	10	480	22
	S447000	293	205	10	480	21
γ	S30400	293	205	16	520	16
	S08904	293	205	16	544	15
$\alpha + \gamma$	S32550	293	205	13.5	500	17
		373	195	14		18
		473	185	14.5		19

Tabla 6. Propiedades físicas típicas de los aceros inoxidables.

1.2.4 EL CONFORMADO DE LOS ACEROS AUSTENITICOS Y DÚPLEX

1.2.4.1 CONFORMADO EN FRÍO

Los aceros inoxidables austeníticos y superausteníticos poseen buena capacidad para ser conformados en frío. El doblado, presionado y otras operaciones similares que se dan en el proceso de fabricación pueden realizarse sin dificultad. (23, 28, 29)

Comparados con estos aceros inoxidables, los aceros inoxidables dúplex y superdúplex son más difíciles de conformar en frío debido a su menor alargamiento y a su mayor resistencia mecánica, derivada de su microestructura bifásica. Su comportamiento es similar al de los aceros austeníticos con alto contenido en Mo y N. (30)

1.2.4.2 CONFORMADO EN CALIENTE Y SUPERPLASTICIDAD

Los aceros inoxidables austeníticos y superausteníticos pueden ser conformados en caliente en un intervalo de temperaturas que oscilan entre 1223 y 1473 K (950-1200°C), pero hay que tener en cuenta que a temperaturas superiores a éstas se reduce la conformabilidad en caliente y se favorece la formación de óxidos en las operaciones de recocido. Para asegurarse de la disolución de posibles precipitados de fases secundarias durante el conformado en caliente, se realiza un recocido a temperaturas cercanas a 1423 K (1150°C), seguido de un enfriamiento rápido, ya que una baja velocidad de enfriamiento puede dar lugar a una reducción de la resistencia a la corrosión. (23, 29, 31)

Aceros inoxidables austeníticos como el 253 MA (21% Cr, 11% Ni, 0.1% C y 0.1% N) y el 353 MA (215% Cr, 35% Ni, 0.05% C y 0.1% N) se caracterizan por su resistencia a la fluencia a elevada temperatura, entre 1023 y 1173 K (750 y 900°C).

En general este aumento de la resistencia a la fluencia respecto a los aceros inoxidables austenítico convencionales, como el AISI 304 y el AISI 316, es atribuido a su mayor contenido en N y C. (31)

Los aceros inoxidables dúplex también poseen buena capacidad para ser conformados en caliente a temperaturas superiores a 1223 K (950° C) debido a su estructura bifásica con un 50% de ferrita. Se deforman tan fácilmente a altas temperaturas que es necesario tomar precauciones para evitar la fluencia durante los tratamientos de homogeneización.

El comportamiento superplástico se produce en aceros inoxidables dúplex deformados a temperaturas cercanas a 1173 K (900°C).

En aleaciones de composición 26% Cr, 7% Ni, 0.2% Ti con o sin Mo y bajos niveles en N, se han obtenido deformaciones del 600 al 800%.

Hasta ahora muy pocas aplicaciones industriales toman como ventaja esta excepcional deformabilidad en caliente. Sin embargo, en un futuro próximo, es posible que esta cualidad controlada sea utilizada para el conformado de chapas, o en la producción de partes complejas por forja isoterma, como ya es el caso de ciertas aleaciones de base Ti. (11)

1.2.5 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Tanto el uso como el estudio de los nuevos aceros inoxidable austeníticos y dúplex ha aumentado en las dos últimas décadas. Una de las principales razones es su excelente resistencia a la corrosión, especialmente a la corrosión localizada, junto con una alta resistencia mecánica y buena ductilidad.

Hoy algunos aceros inoxidable dúplex y superdúplex pueden competir con los aceros inoxidable austeníticos, obteniéndose buenos resultados en agua de mar, en medios que contienen sulfuros, cloruros ...etc.

La corrosión generalizada está caracterizada por una corrosión uniforme de la superficie del acero en contacto con el medio corrosivo. La resistencia del acero es considerada buena si la velocidad de corrosión expresada en mm/año es menor de 0.1. (29). Los datos de corrosión para varios aceros pueden ser presentados en diagramas de isocorrosión que cubren diferentes temperaturas y concentraciones de medio agresivo para una velocidad de corrosión fija.

A continuación, se expone una breve referencia del comportamiento de los aceros inoxidable dúplex, superdúplex, austeníticos y superausteníticos a la corrosión generalizada en los medios más comúnmente utilizados en la industria.

* H_2SO_4

Es un medio complejo, reductor a bajas concentraciones (por debajo del 50%) y oxidante a altas concentraciones (mayores del 80%), cambiando estos límites con la temperatura. Es importante destacar la influencia de impurezas como:

- Las impurezas oxidantes (Fe^{3+} , Al^{3+} , ...) y la aireación aumentan, en general, la resistencia a la corrosión de los aceros.
- Las impurezas reductoras y despasivantes, como los iones cloruro, producen disminuciones drásticas de la resistencia a la corrosión. (32)

En la figura 7 se muestra el diagrama de isocorrosión para varios aceros inoxidables austeníticos en medio sulfúrico puro. Los aceros inoxidables superausteníticos 254 SMO y 654 SMO presentan una buena resistencia en este medio, aunque a concentraciones del 96 % de ácido, estos aceros presentan una resistencia a la corrosión limitada y la velocidad de corrosión excede 0.1 mm/año a una temperatura aproximada de 303 K (30°C).

El diagrama de isocorrosión para ácido sulfúrico con 2000 ppm de cloruros se muestra en la figura 8. Se aprecia como el acero inoxidable superaustenítico 654 SMO es el más resistente, a pesar de que su resistencia, en este medio, ha disminuido y la diferencia entre los diferentes aceros inoxidables austeníticos con los que se compara es más pronunciada. (22)

En ensayos realizados con concentraciones del 95% de ácido (condiciones que se producen en las plantas productoras de ácido sulfúrico), a temperaturas de 363 K (90°C), el acero inoxidable superdúplex UR 52N⁺ es comparado con aceros inoxidables austeníticos (25% de Cr, 22% de Ni, 2% de Mo) mostrando a esta temperatura un comportamiento similar.

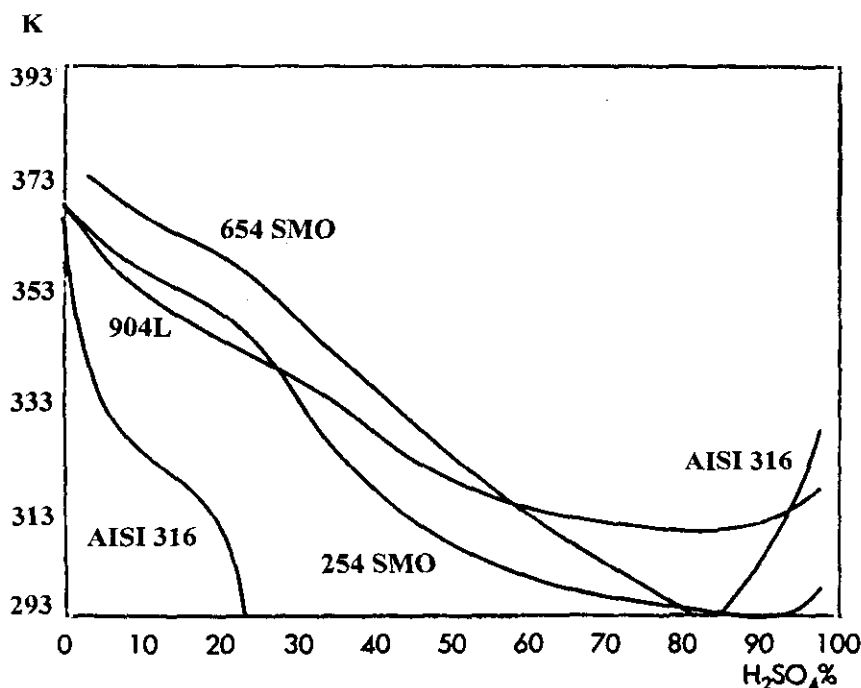


Figura 7. Diagrama de isocorrosión en medio de ácido sulfúrico.

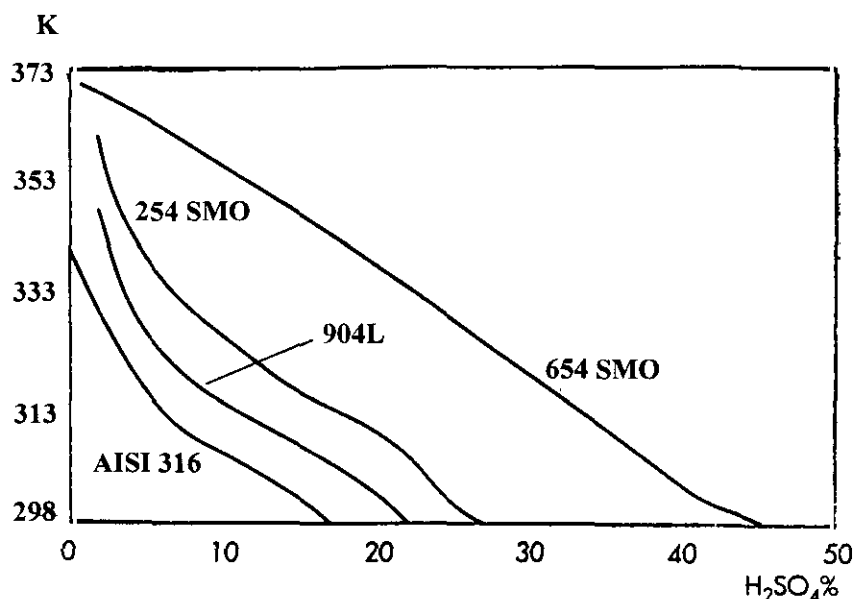


Figura 8. Diagrama de isocorrosión en medio de ácido sulfúrico con 2000 ppm de cloruros.

En general, tanto en medio de ácido sulfúrico puro como en ácido sulfúrico contaminado con cloruros, los aceros inoxidable superausteníticos presentan la mayor resistencia a la corrosión, mientras que los aceros inoxidable superdúplex presentan un comportamiento superior a los aceros inoxidable austeníticos convencionales. (33-35)

* HCl

Es un ácido extremadamente agresivo. Los aceros inoxidable austeníticos del tipo 316 no pueden ser utilizados en este medio debido a que presentan riesgo tanto de corrosión localizada como generalizada. En la figura 9 se muestra el diagrama de isocorrosión en este medio para dos aceros inoxidable superausteníticos y uno austenítico. El acero inoxidable superaustenítico 654 SMO sólo puede ser utilizado para concentraciones máximas del 8% de ácido y es el que presenta mejor resistencia a este medio de los aceros que se comparan.

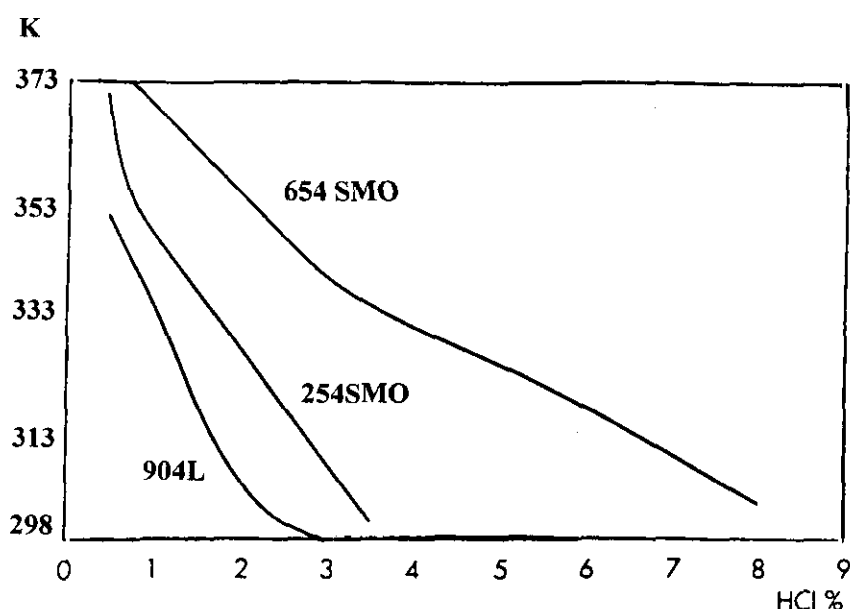


Figura 9. Diagrama de isocorrosión en medio de ácido clorhídrico.

Respecto a los aceros inoxidable dúplex, decir que sólo resisten a bajas concentraciones, como los anteriores. Se puede comparar la resistencia del acero inoxidable superdúplex SAF 2507 con la de los aceros inoxidable superausteníticos con 6% Mo, como por ejemplo el 254 SMO. Ambos muestran un comportamiento similar en este medio. (20, 22, 23)

* H_3PO_4

El ácido fosfórico puro no es muy corrosivo, pero en algunos procesos está contaminado con cloruros y fluoruros, que aumentan su corrosividad.

En los casos en los que el ácido contiene un alto nivel de cloruros, el acero inoxidable superaustenítico 254 SMO muestra mayor resistencia que otros aceros convencionales.

Se han realizado ensayos simulando los procesos en los que tiene lugar la producción de ácido fosfórico en vía húmeda a una temperatura de 333K (60°C), con una composición del medio agresivo de:

P ₂ O ₅	54.0 %	HCl	0.06 %	Fe ₂ O ₃	0.27 %
HF	1.10 %	H ₂ SO ₄	4.00 %	Al ₂ O ₃	0.17 %
SiO ₂	0.10 %	CaO	0.20 %	MgO	0.70 %

En este medio la velocidad de corrosión, en mm/año, es de 0.05 en el acero inoxidable superaustenítico 254 SMO, 1.20 en el acero inoxidable austenítico 904L y mayor de 5 para el acero inoxidable austenítico AISI 316. (23)

Aleaciones inoxidables dúplex del tipo 2205 se utilizan también en este medio, encontrándose un buen comportamiento dentro de los límites de seguridad definidos. (32)

* ÁCIDOS ORGÁNICOS Y MEZCLAS DE ÁCIDOS

A pesar de que los aceros inoxidables dúplex y superdúplex pueden tener menor resistencia a la corrosión que algunos aceros superausteníticos en ácido sulfúrico, tienen, sin embargo, una resistencia a la corrosión superior a estos en ácidos orgánicos, ya sean débiles o fuertes.

El ácido acético es considerado un medio no excesivamente corrosivo pero en caliente ataca a muchos materiales, ya sea en presencia de aire, ácido anhidro o impurezas tales como agentes oxidantes, cloruros y ácido fórmico.

Los aceros inoxidables austeníticos en este medio sufren corrosión localizada, corrosión por picadura y corrosión bajo tensión. (38)

En la figura 10 se muestra el diagrama de velocidades de corrosión para una composición del 50% de ácido acético y composiciones variables de ácido fórmico, para diferentes aceros inoxidables. (20)

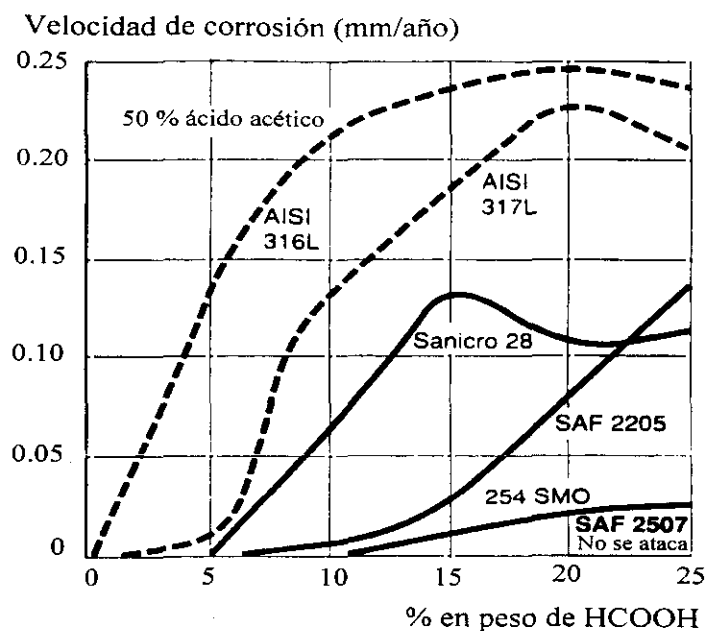


Figura 10. Diagrama de isocorrosión en medio de 50% de ácido acético.

* HNO_3

Al igual que en el ácido sulfúrico, el comportamiento respecto a la corrosión de los aceros en este medio es complejo.

Para concentraciones menores del 50-60% aceros inoxidables dúplex como el UR 35N presentan un excelente comportamiento en este medio cuando se le compara con el acero austenítico AISI 304L.

El acero inoxidable superaustenítico 254 SMO presenta un buen comportamiento en mezclas de ácido nítrico y haluros como podemos observar en la tabla 7. (23)

MATERIAL	VELOCIDAD DE CORROSION (mm/año)
AISI 316	> 5
904L	0.51
254 SMO	0.31

Tabla 7. Corrosión generaliza en mezclas de 20% HNO₃ y 4% HF a 298K (25°C).

* AMBIENTES BÁSICOS

A temperaturas superiores a 373 K (100 °C), los aceros austeníticos clásicos están sujetos a corrosión generalizada y a corrosión bajo tensión, en este medio.

En el caso de contaminación con cloruros o cloratos, los aceros AISI 304L y AISI 316L son muy sensibles a corrosión bajo tensión. En estas condiciones los aceros inoxidables dúplex y superdúplex presentan un mejor comportamiento.

En el caso de ambientes básicos que contienen Na₂S, Na₂SO₄, Na₂CO₃ y NaCl, aceros inoxidables dúplex como UR 35N, UR 45N y UR 52N⁺ muestran un comportamiento superior al AISI 316L. (20, 32)

1.2.5.1 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURA

Los aceros inoxidables deben su resistencia a la corrosión a una delgada capa superficial - una capa dieléctrica - que proporciona una barrera física entre el metal y el medio donde trabaja. Esta capa se suele denominar capa pasiva (39). Se han realizado numerosas investigaciones encaminadas a estudiar la naturaleza de esta capa mediante técnicas de análisis de superficie, como XPS (Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X) y AES (Espectroscopía de electrones Auger), y por técnicas electroquímicas (40).

La corrosión por picadura ocurre cuando la estabilidad local de la capa pasiva es destruida, por ejemplo cuando la capa pasiva se rompe localmente. Ambientes conteniendo iones agresivos, como el cloruro, así como discontinuidades y defectos (precipitados, inclusiones o fases secundarias conteniendo impurezas) pueden producir la rotura local de la capa pasiva.

En condiciones de pH neutro, cuando los iones cloruro están presentes en el medio, pueden contribuir a este fenómeno algunos procesos como:

- La adsorción de las especies agresivas a la interfase solución-capa pasiva.
- Penetración de estas especies en la capa pasiva.
- Reducción del espesor de la capa pasiva, debido a las especies agresivas presentes dentro de la capa, que provoca localmente el incremento del campo eléctrico, y como consecuencia la rotura de la capa pasiva.
- La difusión de las especies (iones metálicos, O_2 , iones agresivos...) a través de la capa pasiva. (41)

El proceso de corrosión por picadura, así como la resistencia de los aceros inoxidables a dicho proceso ha sido extensamente estudiado por numerosos investigadores (42-47).

1.2.5.1.1 MECANISMO DE LA CORROSIÓN POR PICADURA

Se han propuesto diferentes mecanismos para intentar explicar como se produce el fenómeno de corrosión por picadura, aunque la mayoría coinciden en establecer que dicho mecanismo se desarrolla en dos etapas, una de nucleación y otra de propagación y/o crecimiento.

En la etapa de nucleación, los iones agresivos (Cl^-) producen la rotura de la película pasiva por diversos mecanismos como fisuración, penetración, adsorción o formación de complejos. Se han propuesto varios modelos para describir estos procesos de inicio que permiten la rotura de la capa pasiva y el consiguiente ataque local, entre los más importantes podemos destacar:

- a) Mecanismos de adsorción y adsorción inducida.
- b) Modelos de migración y penetración.
- c) Teorías de rotura mecánica de capas

Muchos mecanismos de iniciación de las picaduras incluyen la adsorción de iones agresivos en lugares energéticamente preferentes como un paso necesario para el proceso de nucleación. Autores como Uhlig, Kolotyrkin, Hoar y Jacob proponen modelos basados en una adsorción competitiva o en la formación de iones complejos sobre la superficie. (45, 47)

En el caso de la adsorción competitiva de iones cloruro, se piensa que sobre un potencial crítico, la adsorción de estos iones está favorecida y es suficiente para desplazar el oxígeno de la capa protectora de óxido. (49)

La adsorción y el desplazamiento ocurren probablemente en lugares discretos como defectos de línea, dislocaciones y en general en heterogeneidades de la superficie del metal.

Seys y Van Haute (43) estudian el inicio de la corrosión por picadura en los aceros inoxidable austeníticos en soluciones con cloruro y proponen un modelo de inicio basado en la adsorción de los iones cloruro en las heterogeneidades de la superficie del metal. El ataque local será más severo, en comparación con el resto de la superficie del metal, debido a la presencia de los iones cloruro.

Hoar y Jacob (50) proponen que la formación sobre la interfase electrolito/capa pasiva de complejos que contienen cloruro, mucho más solubles que los complejos formados en ausencia de haluros, da lugar a una capa pasiva localmente más delgada.

En este sentido algunos autores explican el diferente comportamiento del ion fluoruro, en base a la alta estabilidad y baja solubilidad de los complejos formados con estos iones. (43)

En los modelos de penetración y migración se requiere la penetración de los iones agresivos desde la interfase óxido/electrolito a la interfase óxido/metal y la migración de cationes o de sus vacantes como proceso decisivo.

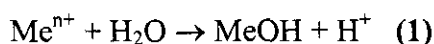
Según la teoría de penetración propuesta por Hoar (51) los aniones agresivos adsorbidos sobre la capa de óxido entran y penetran en la capa, donde los campos electrostáticos a través de la interfase óxido/electrolito alcanza un valor crítico correspondiente al potencial crítico de rotura. Este hecho da lugar a una capa de óxido contaminada, mucho más conductora de iones que la original capa pasiva. Sin embargo esta teoría no explica la picadura producida por otros iones como SO_4^{2-} y ClO_4^- , ya que la penetración de estos iones en el óxido es poco probable debido a su mayor diámetro.

Respecto a los modelos de migración, decir que implican el transporte de aniones y cationes o de sus respectivas vacantes. Como consecuencia de la difusión de cationes metálicos desde la interfase metal/capa pasiva a la interfase capa pasiva/electrolito las vacantes de metal pueden acumularse, formando huecos en la interfase metal/capa pasiva. Cuando los huecos crecen hasta un tamaño crítico, la capa pasiva se derrumbará dejando crecer la picadura. En presencia de iones cloruro, estos se incorporan a la interfase capa pasiva/electrolito, ocupando las vacantes de oxígeno.

Finalmente, algunas teorías de rotura mecánica de la capa pasiva han sido discutidas como un proceso adicional combinado con otros mecanismos o como el principal paso en el inicio de la picadura, dando acceso directo al electrolito dentro del metal base por la grieta.

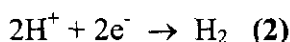
Sato (52) propone un mecanismo de rotura para capas anódicas, demostrando que las capas delgadas contienen una presión debida principalmente a la electrorestricción. La tensión superficial de la capa y la delgadez de la misma influyen en la presión de la capa. Una disminución de la tensión superficial aumenta la presión de la capa y facilita su rotura. Este autor propone que la adsorción de iones cloruro, dependiendo de su concentración, reduce mucho la tensión superficial de la capa.

Una vez que se ha producido la rotura de la capa pasiva tiene lugar una reacción de hidrólisis entre los iones metálicos que proceden de la reacción anódica y el agua. Esta reacción tiene como consecuencia una reducción local del pH dentro de la picadura, que la sitúa en la zona de corrosión de su diagrama de Pourbaix (53).



Además, aumenta la agresividad del electrolito dentro de la picadura por una migración de los iones agresivos, producida por el exceso de H^+ .

Dentro de la picadura la reacción catódica que se produce es la reducción de protones:



Mientras que la reducción de O_2 es la reacción catódica que se produce en la zona exterior del metal



formándose un electrolito alcalino alrededor de la picadura. Áreas eléctricamente activas y pasivas coexisten en la misma superficie del metal. El ánodo y el cátodo están unidos por el flujo de electrones, que tiene lugar a través del metal. (54)

En la figura 11 se muestra un esquema del proceso de picadura, donde los números representan las reacciones vistas anteriormente.

Según Burstein y Pistorius (55) el crecimiento de las picaduras en aceros inoxidables ocurre en dos estados consecutivos, caracterizados por un crecimiento metaestable en un primer período, seguido de un crecimiento estable.

Las picaduras crecen bajo control de difusión. En el estado metaestable la barrera de difusión se debe a una cubierta agujereada sobre la boca de la picadura, un resto de la capa pasiva. Pequeñas rupturas en esta cubierta permiten la difusión y el crecimiento de las picaduras.

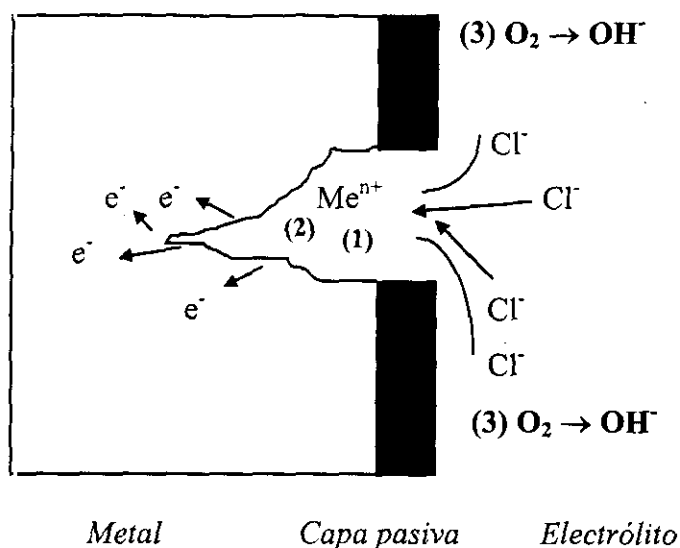


Figura 11. Representación esquemática del proceso de picadura.

Hong, Walter y Nagumo (56) estudian los primeros estados de picadura en aceros inoxidables pasivados del tipo 304 en soluciones de NaCl 0.5M, a bajos potenciales mediante métodos de impedancia en corriente alterna. Observan que reacciones de transferencia de carga y difusión ocurren a potenciales en torno a -200mV respecto ESC. Al aumentar el potencial disminuye la resistencia de transferencia de carga y aumenta el coeficiente de difusión. Las picaduras nucleadas a potenciales de -200 mV entran en el estado metaestable, por lo cual estos autores consideran este potencial como el valor al cual las picaduras metaestables comienzan a crecer sobre la superficie.

En el estado de crecimiento estable, la barrera de difusión se debe a la profundidad de la picadura, que permite mantener las condiciones necesarias para la continua disolución del metal. (55)

Una vez que se ha conseguido la transición a la estabilidad, la picadura puede crecer de forma autocatalítica y su crecimiento estará controlado por la velocidad de despolarización de las áreas catódicas.

Laycock y Newman (57) estudian las cinéticas de disolución dentro de picaduras artificiales en aceros inoxidables tipo AISI 302 y AISI 316, identificándose dos regímenes de crecimiento. A bajos potenciales encuentran una mezcla de control de activación y ohmico, mientras que a mayores potenciales el crecimiento está regido por la difusión. Calculan el potencial de transición, E_t , entre estos dos regímenes, encontrando que aumenta linealmente con el logaritmo de la densidad de corriente límite, i_{lim} . Definen el potencial de picadura E_{pit} como el potencial sobre el cual las picaduras son capaces de progresar desde el crecimiento metaestable al crecimiento estable, dependiendo de la cinética de disolución de las picaduras más que de la resistencia a la rotura de la capa pasiva.

Daufin, Pagetti, Labbe y Michel (42) estudian el inicio de las picaduras en aceros inoxidables austeníticos y ferríticos en contacto con soluciones oxidantes de cloruros (hipoclorito sódico a 70°C). Han observado que las picaduras repasivadas no se propagan mientras que las picaduras activas continúan su disolución. El inicio de ambos tipos de picadura no solo depende del potencial de la aleación, sino también de la duración del contacto con la disolución agresiva. De acuerdo con los datos electroquímicos y micrográficos que obtienen sugieren que dos mecanismos distintos pueden estar implicados en el inicio de las picaduras.

Suleiman, Ragault y Newman (44) han observado picaduras estables en el acero inoxidable austenítico 304L en presencia de una membrana oxidada, producida por la corrosión de una capa de hierro galvanizada. Encuentran que el comienzo de la picadura estable en este tipo de muestras coincide con el comienzo de las picaduras metaestables en los aceros inoxidables con una superficie normal.

1.2.5.1.2 RESISTENCIA EQUIVALENTE A LA PICADURA

Es necesario un conocimiento de la microestructura y composición tanto de los aceros inoxidable austeníticos como de los aceros inoxidable dúplex para entender mejor su comportamiento respecto a la corrosión por picadura. Los elementos que principalmente contribuyen a mejorar la resistencia a la corrosión localizada son el Cr y el Mo, así como el N.

Lorenz y Medawar (58) encontraron hace años la siguiente relación entre la resistencia a la corrosión por picadura y la composición de la aleación:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N} \quad (4)$$

que se denomina Resistencia Equivalente a la Picadura y es aplicable a los aceros inoxidable austeníticos y a la fase austenita en los aceros dúplex, pero no es válida para los aceros inoxidable dúplex por las razones siguientes:

- El N se encuentra casi completamente disuelto en la fase austenita.
- Esta fase es, normalmente, la menos resistente a la corrosión localizada.
- La adición de N cambia los coeficientes de reparto para el Cr y el Mo.

Por ello algunos autores han modificado esta relación obteniendo:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 30 \times \% \text{N} \quad (5)$$

que refleja mejor el comportamiento de los aceros dúplex.

En la tabla 8 se muestran los aceros inoxidable dúplex y superdúplex más utilizados en la industria con su valor correspondiente de Resistencia Equivalente a la Picadura calculada según la expresión (4) y (5).

Denominación estándar	Nombre comercial	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	PRE (4)	PRE (5)
UNS S32304	UR 35 N	0.03	0.5	1.2	23	4	0.2	0.1	0.2	-	25.3	26.7
UNS S32304	SAF 2304	0.03	0.5	1.2	23	4	0.2	0.1	0.2	-	25.3	26.7
UNS S31500	3 RE 60	0.03	1.6	1.5	18.5	5	2.7	0.1	-	-	29	30.4
UNS S31803	UR 45 N	0.03	0.5	1.5	22	5.5	3	0.15	-	-	34.3	36.4
UNS S31803	SAF 2205	0.03	0.5	1.5	22	5.5	3	0.15	-	-	34.3	36.4
UNS S32900	10 RE 51	0.08	0.6	0.8	25	4.5	1.5	-	-	-	29.9	29.95
UNS S32550	FERRALIUM	0.05	-	-	25	6	3	0.18	1.8	-	37.8	40.3
UNS S32200	UR 47 N	0.03	0.3	1.2	25	6.5	3	0.17	0.2	-	37.8	40
UNS S32550	UR 52 N	0.03	0.3	1.2	25	6.5	3	0.17	1.5	-	37.6	40
UNS S32760	ZERON 100	0.03	<1	<1	25	7	3.2	0.25	0.7	0.7	39.6	43.1
UNS S32750	SAF 2507	0.03	<1	<2	25	7	4	0.27	-	-	42.2	46.3
UNS S32550	UR 52 N ⁺	0.03	0.3	1	25	6	3.3	0.24	1.5	-	39.73	43.1

Tabla 8. Aceros inoxidable dúplex y superdúplex más utilizados.

A continuación se realiza un estudio acerca del efecto que los principales elementos de aleación tienen en la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables austeníticos y dúplex.

* CROMO

Es el responsable de la formación de la película de óxido de Cr hidratado que confiere la pasividad a los aceros inoxidables.

Un aumento de la concentración de Cr eleva el potencial y la temperatura crítica de picadura, por tanto aumenta la estabilidad de la capa pasiva y disminuye la velocidad de propagación de las picaduras. La adición de Cr esta limitada a un 27% aproximadamente, debido a la precipitación de compuestos intermetálicos, tales como la fase σ , cuya presencia confiere a los aceros inoxidables fragilidad. (59)

El efecto conjunto de otros elementos aleantes como Mo y N favorecen aún más la estabilidad de la capa pasiva.

* MOLIBDENO

Tiene un efecto beneficioso en la resistencia a la corrosión por picadura, ya que aumenta la estabilidad de la capa pasiva en ambientes agresivos. Al aumentar el contenido de molibdeno en las aleaciones Fe-Cr y Fe-Cr-Ni aumentan el potencial de picadura, la temperatura crítica de picadura y la temperatura crítica de resquecio de las mismas. (39)

El mecanismo por el cual el Mo dificulta el ataque localizado no está completamente aclarado y se han propuesto diversos modelos. Estudios realizados mediante análisis de superficie por XPS y GDOS muestran que el efecto positivo podría estar relacionado con la redeposición de Mo en forma de iones molibdato que cierra los lugares donde se inicia la picadura, después de la disolución de Mo (41).

Lemaitre y Moneim (41) realizan un estudio estadístico del papel del molibdeno en la resistencia a la corrosión por picadura en varios aceros inoxidable, unos sin molibdeno (AISI 430 o 304) y otros con molibdeno (AISI 434 o 316) en medios clorurados con y sin aireación, donde se añade también Na_2MoO_4 . De los resultados de su trabajo se puede concluir que el molibdeno, tanto aleado en el acero como disuelto en el medio como iones molibdato mejora la resistencia a la rotura local de la capa pasiva, aunque por mecanismos diferentes.

Como el Cr, el contenido de Mo no puede aumentarse indefinidamente porque causa problemas de precipitación de compuestos intermetálicos. En los aceros inoxidable dúplex más modernos el contenido de Mo raramente excede el 3.5 o 4%, mientras que los recientes aceros inoxidable austeníticos contienen hasta un 7%.

* NÍQUEL

El contenido óptimo de Ni para reducir la sensibilidad a la picadura en los aceros inoxidable dúplex está entre 4 y 7% con 22% Cr, y entre 4 y 8% Ni en los que contienen un 25% Cr. Si se aumenta la concentración de Ni por encima de la óptima se produce la dilución de N en la fase austenita y se reduce la resistencia a la corrosión localizada.

El contenido de Ni debe ser ajustado al balance de Cr y Mo de forma que el contenido de ferrita en el acero sea de un 50%, que parece ser el más adecuado tanto para la resistencia a la corrosión como para las propiedades mecánicas.

En la figura 12 podemos observar la influencia de la concentración de Ni en el comportamiento frente a la corrosión por picadura de un acero inoxidable dúplex (59).

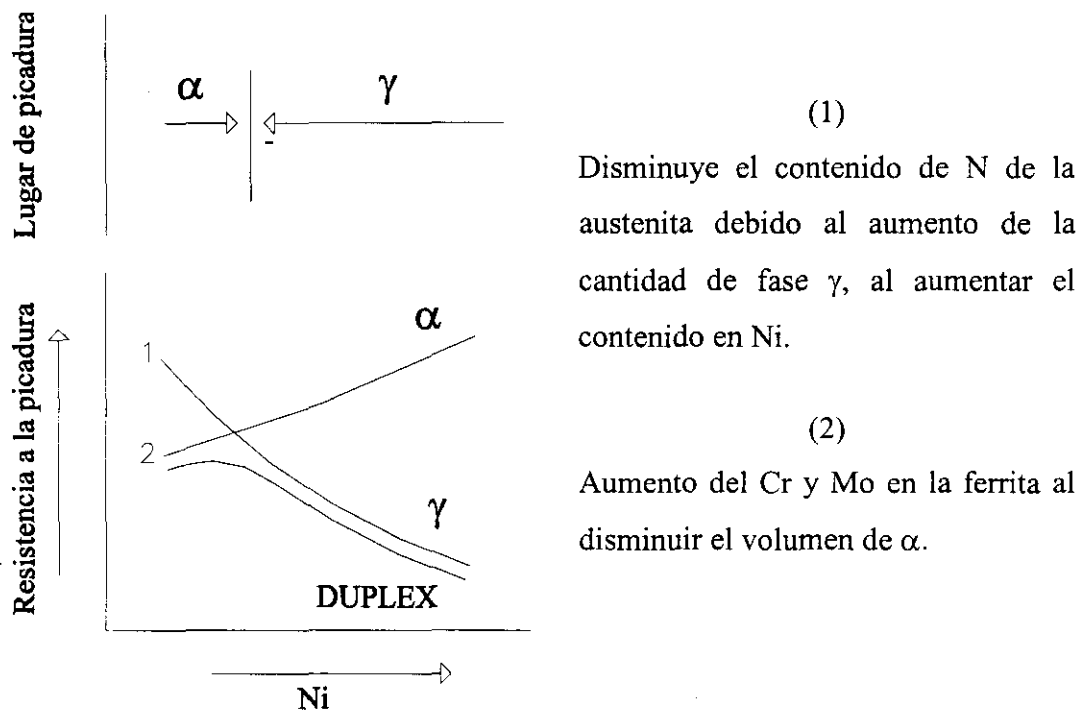


Figura 12. Análisis de la influencia de la concentración de Ni en el comportamiento frente a la picadura de cada fase en el 22Cr3Mo0.14N.

En los aceros inoxidables austeníticos, el Ni estabiliza la microestructura austenítica y mejora la corrosión generalizada en muchos ambientes que no contengan sulfuros. (39)

* NITRÓGENO

En los aceros inoxidables dúplex la fase austenita tiene menor resistencia a la corrosión que la fase ferrita. La razón está en el reparto de los elementos aleantes, que hacen que la austenita tenga menores contenidos de Cr y Mo. El único camino

para hacer la fase γ tan resistente como la ferrita es alear el material con altos contenidos de N (20).

El nitrógeno aumenta la resistencia a la corrosión localizada en los aceros inoxidable (60). En los aceros inoxidable dúplex, su papel incluye una mejora de la resistencia a la corrosión de la austenita donde está principalmente disuelto, y mayores efectos en la estructura de los aceros, cambia la relación de equilibrio α/γ , y acelera las cinéticas de transformación de estas fases, reduce el coeficiente de reparto de Cr y Mo y finalmente produce precipitación de nitruros en la ferrita.

En la figura 13 podemos ver el efecto de la concentración de N en el comportamiento frente a la corrosión por picadura de un acero inoxidable dúplex.

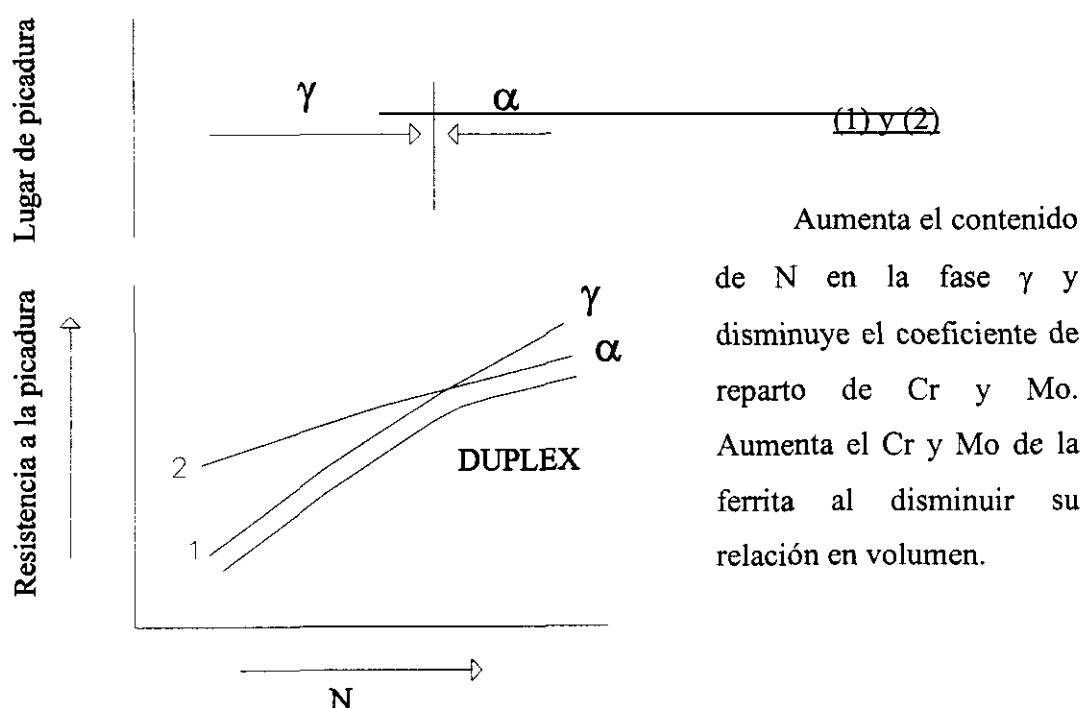


Figura 13. Análisis de la influencia del contenido de N en el comportamiento frente a la picadura de cada fase en el 22Cr5.5Ni3Mo.

Los estudios de laboratorio muestran que se requieren contenidos en N de 0.10 a 0.12 % para obtener una mejora significativa en la resistencia a la corrosión en los aceros inoxidable dúplex de forja. Pero el contenido en N requerido para homogeneizar la resistencia a la picadura de ambas fases y obtener una buena soldadura es mayor, entre 0.17 y 0.3 %, y debe aumentarse si disminuye la concentración de Cr y Mo en el acero (59).

Un aumento de la concentración de N aumenta tanto la estabilidad de la austenita como de otras fases como Cr_2N y CrN (61).

Los aceros inoxidable dúplex con 22% Cr presentan concentraciones de N de 0.13 a 0.24% y los más avanzados contienen 0.3%, con tendencia a elevar este valor.

En los aceros inoxidable austeníticos el N mejora la resistencia a la corrosión por picadura y resquebrajamiento. Se han propuesto muchos mecanismos para explicar el papel del N en los aceros inoxidable.

Janik-Czachor (62) y colaboradores proponen que el N forma carbonitruros del tipo $\text{Me}_2(\text{C},\text{N})$ y como consecuencia el número de partículas de carburos con alto contenido en Cr disminuye, reduciéndose así la sensibilidad a la corrosión por picadura, ya que esta se inicia en las interfases de las partículas de carburos.

Osizawa y Okato (63) encuentran que iones NH_4^+ aparecen en solución acuosa después de los ensayos de picadura en aceros inoxidable que contienen N. Se piensa que estos iones se forman por reacción entre el N y los iones H^+ cuando la capa pasiva se rompe localmente y el metal se disuelve. Esta reacción evita la disminución de pH en las picaduras y puede así aumentar la pasividad.

Sadough Vanini, Audouard y Marcus (60) estudian varios aceros inoxidable austeníticos para investigar el efecto del N sobre el comportamiento electroquímico y la naturaleza de la capa pasiva formada en los aceros en ácido sulfúrico (0.5M). La presencia de N en la aleación no tiene aparentemente una influencia significativa en la respuesta del material a la polarización anódica en el electrolito.

Se ha observado el efecto del N en aceros inoxidable que contienen Mo, sugiriendo un posible efecto sinérgico entre el N y el Mo. Lu, Ives y Clayton (64) sugieren un mecanismo por el cual el Mo y el N influyen favorablemente en la resistencia a la picadura de los aceros inoxidable austeníticos. El N es capaz de evitar la disolución del Mo de la capa pasiva. Análisis de superficie (XPS) muestran que en las capas formadas anódicamente sobre nitruros de molibdeno aparecen ligandos de NH_3 , esto conduce a un aumento local del pH de la interfase

capa/sustrato que favorece reacciones que producen MoO_4^{2-} , una especie que favorece el aumento de la pasividad en los aceros inoxidables.

Oleffjord y Wegrelius (65) estudian el efecto del N en dos aceros inoxidables austeníticos cuya diferencia es el contenido en N (20Cr-20Ni-6Mo-0.011N y 20Cr-20Ni-6Mo-0.2N). Estos materiales son expuestos en un medio 0.1M de HCl + 0.4M de NaCl a diferentes potenciales que oscilan entre -75 y +800 mV (SCE) a la temperatura de 338K (65°C). Ambos sugieren que el efecto sinérgico entre Mo y N es debido al enriquecimiento de Mo, Ni y Cr en la interfase metal/electrólito de las picaduras iniciadas. La velocidad de crecimiento de las picaduras en los aceros con Mo es menor que la de los aceros sin Mo. El N compensa el pH dentro de las picaduras por reacción con los iones H^+ y formación de NH_3 y NH_4^+ . La repasivación aumenta con el incremento de pH dentro de las picaduras.

* COBRE

Muchos aceros inoxidables dúplex modernos contienen entre un 0.5 a 1.5% de Cu. El efecto del Cu en la iniciación de las picaduras es discutible, al menos en los aceros inoxidables dúplex de moldeo, ya que precipitados ricos en Cu en la fase α pueden originar ataque por picadura. Sin embargo, el Cu reduce la corriente de disolución anódica en el intervalo activo (en condiciones no oxidantes) y limita la propagación del proceso de corrosión localizada.

Resultados obtenidos por Audouard (66) en aceros inoxidables austeníticos sin Mo sugieren que adiciones simultáneas de Cu y Mo mejoran la resistencia a la corrosión por resquicio.

En los ensayos normalizados con cloruro férrico, la presencia de Cu aumenta significativamente la Temperatura Crítica de Picadura. (59)

* WOLFRAMIO

Como el Mo, este elemento también mejora la resistencia a la corrosión localizada de los aceros inoxidables.

Chikki, Marcus y Audouard (67) comparan el efecto del Mo y el W en la pasividad y resistencia a la corrosión por picadura de dos aceros inoxidables austeníticos (Fe17Cr-13Ni-3Mo-0.15N y Fe17Cr-13Ni-2Mo-2W-0.12N). Han realizado medidas electroquímicas y análisis de superficie XPS y SCA para observar los cambios en la composición química y el espesor de la capa pasiva. Comprueban que el comportamiento electroquímico de las aleaciones en medio 0.5M de ácido sulfúrico no es muy diferente, pero en soluciones que además contienen cloruros, el potencial de picadura de la aleación con W es más bajo que el de la aleación sin W y con mayor contenido en Mo. Se sugiere que las diferencias de concentración de Mo y W encontradas en la capa pasiva, así como los diferentes estados químicos que presentan, el Mo se puede encontrar como Mo^{4+} y Mo^{6+} y el W como W^{6+} , son responsables del menor efecto beneficioso del W en la corrosión localizada comparado con el Mo.

1.2.5.1.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LAS PICADURAS

Los ensayos más utilizados para evaluar la resistencia a la corrosión por picaduras de diferentes aleaciones son principalmente los ensayos gravimétricos o de inmersión y los ensayos electroquímicos, dentro de los cuales están las curvas de polarización, curvas de potencial-tiempo, como ensayos estacionarios y las técnicas de impedancia, método de impulsos, ruido electroquímico y métodos potenciodinámicos dentro de los métodos no estacionarios. (68)

Los ensayos gravimétricos (69) son muy utilizados, aunque para obtener buenos resultados se requieren largos períodos de experimentación, así como el control de variables como la composición de la disolución, la agitación y la temperatura. El comportamiento a la corrosión de las muestras es evaluado mediante examen visual, metalografía y pérdida de peso.

De entre los ensayos de inmersión, son de amplia utilización los que utilizan disoluciones agresivas de FeCl_3 . Este ensayo se encuentra normalizado como ASTM G48-76 (método A) y nos permite clasificar diferentes aleaciones respecto a su resistencia a la corrosión por picadura. Consiste en la inmersión de una muestra, previamente pesada, en una solución de ensayo (6% de FeCl_3) a una temperatura constante durante un período de 72 horas. Las temperaturas recomendadas son 20 y 50°C. Una vez finalizado el ensayo, la muestra es nuevamente pesada y examinada por microscopía óptica para detectar la presencia de picaduras. (70)

Un examen más detallado de las picaduras, puede incluir medidas de densidad, tamaño y profundidad, así como la caracterización de la forma de la sección transversal, como se refleja en la norma ASTM G 46-76. (71)

Vilarrasa y Costa (72) han estudiado las relaciones entre el área y el perímetro de las picaduras en los aceros inoxidable. Realizan ensayos en soluciones de NaCl y agua de mar sintética, encontrando picaduras de diferentes formas y tamaños. La relación que encuentran es de la forma: $P \propto (A^{\frac{1}{2}})^D$, donde P es la profundidad de la picadura, A el área de la picadura y D un exponente que hay que calcular.

La temperatura como criterio de picadura fue introducido hace algunos años por Brigham (73). Para describir el comienzo de la corrosión por picadura en aceros inoxidable austeníticos en soluciones que contenían cloruros comparó los resultados de tres tipos de ensayos diferentes, dos controlados potencioestáticamente y otro gravimétrico. Observó que el potencial de picadura depende significativamente de la temperatura y sugirió que debe existir una “Temperatura Crítica de Picadura” (TCP) por debajo de la cual el acero no se pica a pesar del potencial alcanzado y el tiempo de exposición, siendo además esta temperatura independiente del potencial redox y del potencial de corrosión. (74)

El método potencioestático utilizado por Brigham (33) consistía en mantener un potencial constante y aumentar la temperatura de la disolución a una velocidad de unos 0.6°C/ min. Se registra la densidad de corriente en función del tiempo, y la temperatura crítica es la temperatura a la cual la corriente aumenta bruscamente hasta un valor de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Se han propuesto otros métodos alternativos para determinar los valores de TCP de aceros en soluciones con cloruros como los que se señalan a continuación.

La TCP se calcula aplicando una corriente débil de polarización anódica para prepasivar la muestra y se registra el potencial de la aleación mientras la temperatura se aumenta progresivamente. El criterio para encontrar la TCP es la disminución del potencial debido a la formación de picaduras estables. Una ventaja de este método es que el potencial inicial, para aleaciones resistentes, está al comienzo de la región transpasiva. (75)

Qvarfort (76) determina la TCP de varios aceros inoxidable en soluciones de NaCl mediante curvas de polarización potenciodinámica a diferentes temperaturas y representa el potencial de ruptura en función de la temperatura. El criterio de picadura usado es el potencial donde la densidad de corriente excede el valor de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Es posible calcular la temperatura crítica de picadura mediante la norma ASTM G48-76. La muestra se expone a la disolución agresiva (6% de FeCl_3 y 1% de HCl), durante 72 horas a una temperatura seleccionada. Si se observa picadura, se baja la temperatura de la disolución 5°C y se repite el ensayo. Si por el contrario no se observa picadura a la temperatura seleccionada, la temperatura de la disolución se aumenta 10°C . La temperatura a la cual se observa la picadura se toma con la temperatura crítica de picadura. El HCl se añade para evitar la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a partir de 45°C .

Cada ensayo puede realizarse con la misma probeta que se ha utilizado en ensayos anteriores o con una nueva en cada ensayo. Claes-Olof, Olsson y Hörnström (77) encuentran que la TCP es más alta en los ensayos que se realizan siempre con la misma muestra, ya que se forma una capa pasiva más estable durante las exposiciones previas.

Un nuevo método propuesto por Salinas-Bravo y Newman (78) para determinar la TCP en soluciones de FeCl_3 es emplear la técnica de ZRA (Ampereometría de resistencia cero). Esta técnica ha sido tradicionalmente aplicada a medidas convencionales de pares galvánicos usando dos electrodos diferentes. Es conocido que si dos electrodos diferentes son conectados juntos y sumergidos en un electrólito, los electrones fluyen del electrodo más activo al más noble. Igualmente ocurre entre dos electrodos aparentemente idénticos.

Dos electrodos idénticos, donde se produce el fenómeno de corrosión localizada (rotura de la capa pasiva y estado metaestable de las picaduras), están caracterizados por un esporádico trasiego de corriente que puede ser registrado por la técnica ZRA.

Estos autores emplean esta técnica para calcular la TCP de aceros inoxidables dúplex soldados y sin soldar, que son emparejados y sumergidos en una solución de FeCl_3 . Cuando la solución se calienta a una temperatura muy cercana a la TCP, la corriente que fluye entre las dos muestras aumenta bruscamente debido al comienzo de las picaduras. Esta técnica se presenta como un buen método alternativo para determinar la TCP de aceros en soluciones de FeCl_3 . Una de sus principales ventajas es el corto periodo de tiempo que se requiere para determinar la TCP frente a los tradicionales métodos de inmersión, así como la capacidad para distinguir entre las picaduras estables y metaestables. También nos permite examinar otras variables como la influencia de la terminación superficial.

Una forma sencilla, rápida y bastante utilizada es la realización de curvas de polarización potenciocinéticas cíclicas, donde es posible calcular el valor de dos potenciales críticos:

- * El potencial de ruptura, E_n , también conocido como potencial de nucleación de picaduras.
- * El potencial de repasivación E_r .

El concepto físico de ambos potenciales es diferente; E_n indica el límite por encima del cual se inicia la formación de picaduras, mientras que E_r se refiere al límite por debajo del cual el metal permanece pasivo. Valores de potencial intermedios no permiten la formación de nuevas picaduras, pero sí el desarrollo de las ya existentes.

En la figura 14 podemos observar una curva de polarización cíclica donde se indican los valores de potencial antes mencionados y las siguientes zonas:

- 1→ Inmunidad o pasivación perfecta
- 2→ Pasivación imperfecta
- 3→ Formación de nuevas picaduras

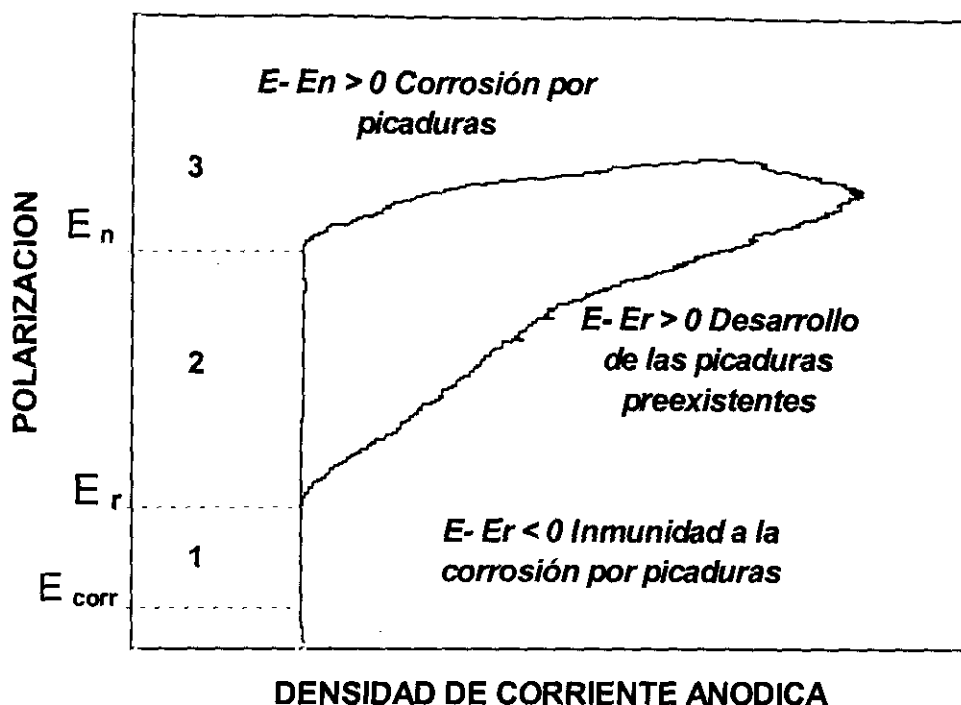


Figura 14. Curva de polarización cíclica de picadura.

Cuanto mayor sea la diferencia $E_n - E_{corr}$, mayor es la resistencia a la picadura y menos probable su aparición.

Si $E_r > E_{corr}$, el metal tendrá capacidad de regenerar la capa de pasivación si se produce una rotura local de la misma y la repasivación será más fácil cuanto mayor sea la diferencia entre E_r y E_{corr} .

Si $E_n < E_{corr}$, el metal permanecerá en el estado activo una vez destruida la capa pasiva y las picaduras crecerán sin interrupción.

El caso más favorable es la elección de un material que tenga potenciales de ruptura y repasivación mucho mayores que el potencial de corrosión y con una pequeña histéresis anódica ($E_n - E_r$). (42, 68, 79)

La norma ASTM G61 (80) recoge la forma de llevar a cabo la realización de este tipo de curvas, así como la descripción del procedimiento experimental, disolución agresiva (3.56% en peso de NaCl), temperatura ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), la instrumentación que hay que emplear, etc.

Pourbaix (81) propuso el método de polarización galvanocinética (GK) para estudiar la corrosión por picadura. Se trata de una voltametría en la cual una corriente anódica I es aplicada a la muestra metálica que queremos estudiar, incrementándola hasta un valor máximo I_m para después disminuirla hasta cero. Se obtiene una curva del tipo $E = f(J)$, donde pueden ser definidos los parámetros característicos de la corrosión por picadura (figura 15).

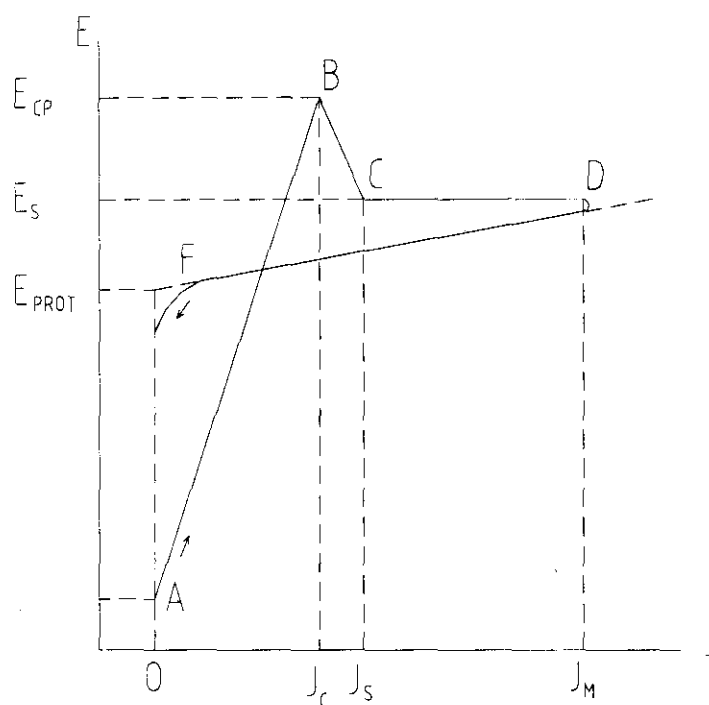


Figura 15. Curva de polarización galvanocinética.

E_{cp} es el potencial crítico de picadura, E_{prot} es el potencial de protección, J_m es la densidad de corriente máxima, J_c es la densidad de corriente crítica y E_s es el potencial estable después del comienzo de las picaduras. El pico de potencial observado en la curva es considerado como el resultado de la nucleación de las picaduras. Este valor de potencial (punto B) corresponde al potencial de ruptura o potencial crítico de picadura.

La zona AB corresponde a la zona de pasivación. Este método nos permite calcular rápidamente los parámetros específicos de la corrosión por picadura.

Xuan, Kraiem y Quang (82) utilizan esta técnica para estudiar la corrosión por picadura del acero inoxidable 316L en soluciones que contienen iones cloruro a pH 8. Su objetivo es estudiar la influencia de la velocidad de barrido, V_g , sobre los diferentes parámetros característicos de la corrosión por picadura como E_{cp} , E_s , las cargas Q_c y Q_s y E_{prot} . Encuentran que todos los parámetros excepto E_{cp} son independientes de la velocidad de barrido. Así mismo, E_{prot} es independiente de la densidad de corriente máxima, al menos para valores de J_m menores de 0.5 mA/cm^2 . Las relaciones teóricas entre los diferentes parámetros electroquímicos están de acuerdo con los datos experimentales.

Otras técnicas electroquímicas que pueden ser aplicadas para estudiar el fenómeno de corrosión por picadura incluyen el ruido electroquímico y los ensayos scratch.

En la figura 16 se muestran las temperaturas críticas obtenidas para diferentes aceros inoxidables dúplex mediante dos ensayos diferentes:

- Mediante un ensayo potencioestático manteniendo el potencial constante en 600 mV/SCE en NaCl al 3% (*).
- Según la norma ASTM G-48 (**).

Hay que destacar el buen comportamiento de estos materiales en medios que contienen cloruros. Observamos que las Temperaturas Críticas de Picadura, en el primer ensayo, están por encima de 313 K (40°C), llegando a superar 353 K (80°C) el acero inoxidable dúplex SAF2507. (59)

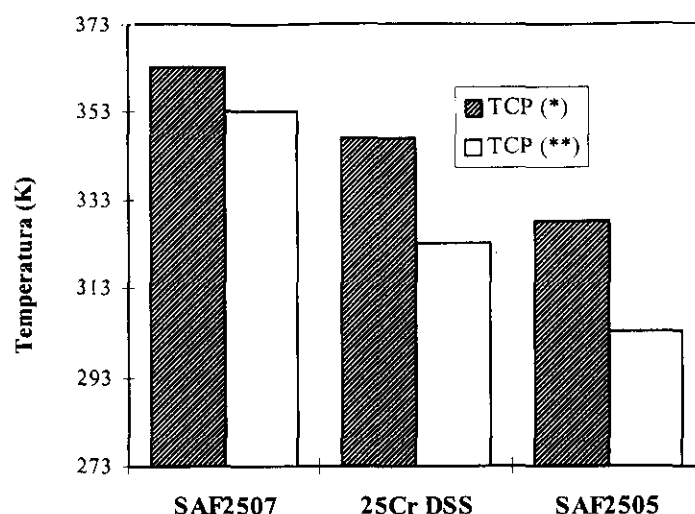


Figura 16. Estimación de la resistencia a la iniciación de la picadura de diferentes aceros inoxidable dúplex en agua de mar.

Garfias-Mesias, Sykes y Tuck (83) estudian el efecto de la composición de las fases en la corrosión por picadura del acero inoxidable dúplex 25Cr en soluciones de cloruros. Calculan la TCP, mediante la técnica ZRA, en muestras del acero que han sido recocidas a diferentes temperaturas. El potencial de picadura y la TCP del acero está fuertemente influenciada por la temperatura del tratamiento de solubilización. Al aumentar ésta baja el valor de ambos parámetros. La máxima TCP encontrada fue de 62°C, obtenida en una muestra que fue recocida a 1020°C durante dos horas y temple en agua. Encuentran que la corrosión por picadura tiene lugar preferencialmente en la fase ferrita. Altas temperaturas de recocido (1060°C) aumentan el contenido de ferrita y diluyéndose en los elementos aleantes, bajando su resistencia a la corrosión.

Un punto importante que hay que tener en cuenta a la hora de realizar cualquier medida electroquímica es un montaje adecuado de la muestra, cuya resistencia a la corrosión por picadura queremos estudiar. La presencia de resquicios en la muestra puede conducirnos a errores en la medida del potencial de picadura, ya que el fenómeno de corrosión en resquicio ocurre antes que el de picadura.

Se han diseñado numerosos dispositivos para eliminar o reducir en lo posible la presencia de resquicios. En las normas ASTM G5 (84) y ASTM G61 (80) podemos encontrar algunos dispositivos especiales para evitar los resquicios en los ensayos electroquímicos de corrosión.

Soria y colaboradores (47) han realizado un estudio de diferentes técnicas utilizadas para preparar el electrodo de trabajo. Los ensayos se realizaron en un acero inoxidable del tipo AISI 304. De los resultados obtenidos concluyen que el mejor procedimiento para minimizar la presencia de resquicios es el montaje de la muestra en una resina epóxica y el tratamiento previo de los bordes de la muestra en ácido nítrico para pasivarlos.

A finales de los años 80, Qvarfort (74) desarrollo una nueva celda que eliminaba el riesgo de corrosión en resquicio como consecuencia del montaje de la muestra en dicha celda. Se conoce como "La celda Avesta" y su eficacia radica no en eliminar el resquicio, sino en impedir la concentración de iones agresivos y la acidificación dentro del mismo. Para ello, la solución agresiva dentro del resquicio es reemplazada continuamente por agua destilada suministrada desde el exterior de la celda.

Otero, Merino y Fosca (85) realizan un estudio de la susceptibilidad a la corrosión por picaduras de un acero inoxidable dúplex mediante ensayos de polarización anódica en soluciones de NaCl al 3%. Los ensayos se realizaron utilizando la celda Avesta y se compararon con los resultados obtenidos utilizando otro montaje de las muestras (él elegido anteriormente por Soria y sus colaboradores). De los resultados obtenidos, concluyen que el empleo de la celda Avesta permite la determinación precisa y reproducible del potencial crítico de picadura, eliminando el riesgo de corrosión por resquicios.

Olsson y Arnvig (86) calculan las TCP de diferentes aceros inoxidables utilizando la celda Avesta. En sus conclusiones se refieren a esta celda como una herramienta poderosa para clasificar la resistencia a la picadura de una amplia variedad de aceros inoxidables según la TCP, y que proporciona resultados reproducibles cuando se realizan en el laboratorio. Controlando parámetros como la temperatura de la superficie de la muestra y la profundidad del desbaste, es posible

reproducir los resultados de TCP entre diferentes laboratorios con una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$.

1.2.5.1.4 VARIABLES QUE AFECTAN A LA CORROSIÓN POR PICADURA

Algunas de las variables más importantes que influyen en el comportamiento a la corrosión por picadura son factores del medio, como los iones agresivos (por ejemplo iones de haluros), los compuestos que contienen S, iones inhibidores, la temperatura, el pH, el oxígeno disuelto, la presencia de microorganismos, etc. Estas variables tienen diferente efecto sobre algunos de los parámetros característicos de la corrosión por picadura: potencial de picadura, potencial de repasivación, tiempo de inducción de las picaduras, potencial de corrosión, etc.

* IONES AGRESIVOS

En general la presencia de los iones agresivos disminuye la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidable. Dentro de los iones agresivos más estudiados se encuentra el ion Cl^- , conocido por provocar la rotura local de la capa pasiva, presente en numerosos ambientes (agua de mar, plantas de blanqueo de pulpa, industria química y petroquímica, etc). También los aceros inoxidable sufren corrosión por picadura en presencia de otros iones como Br^- , I^- , F^- , aunque los estudios sobre estos aniones no son tan extensos.

Se ha estudiado el efecto del ion Cl^- sobre el potencial de picadura de los aceros inoxidable, encontrándose la siguiente relación:

$$E_{np} = A + B \log [\text{Cl}^-]$$

donde A y B son constantes que dependen de la composición del material y del tipo de anión agresivo .

Al aumentar la concentración de Cl^- disminuye el potencial de picadura de la aleación, así como su potencial de repasivación y la TCP. (87)

* TEMPERATURA

Al igual que la concentración de iones agresivos, el aumento de la temperatura produce una disminución de la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidables.

Roshdy (88) estudia la influencia de la temperatura sobre el potencial de picadura del acero inoxidable AISI 316 en disoluciones que contienen 0.51M de NaCl, utilizando métodos electroquímicos potenciodinámicos y potencioestáticos. Observa como el potencial de picadura tiende hacia valores menos positivos al aumentar la temperatura, indicando que aumenta la corrosión al aumentar la temperatura.

Se ha encontrado que el potencial de nucleación de picaduras (E_{np}) y el tiempo de inducción para el inicio de las picaduras (t_i) son función del logaritmo de la concentración de cloruro según las siguientes ecuaciones:

$$E_{np} = A + B \log [Cl^-] ; \quad \log t_i = C + D \log [Cl^-]$$

donde A, B, C y D son coeficientes dependientes de la temperatura.

Estas medidas fueron realizadas a temperatura ambiente, pero no se habían realizado medidas a temperaturas más elevadas. Wang, Su y Szklarska-Smialowska (89) estudian el efecto de la concentración de cloruro y la temperatura en la picadura del acero inoxidable AISI 304, realizando ensayos en soluciones aireadas con cloruros, entre 10 y 19000 ppm, y a temperaturas entre 293 y 473 K (20 y 200°C).

Llevan a cabo medidas del potencial de nucleación de picaduras, del potencial de corrosión, del tiempo de inducción (en condiciones de circuito abierto) y medidas de impedancia en corriente alterna. Encontrando que las ecuaciones anteriores son también válidas a elevadas temperaturas.

Fachikov, Borissova y Raicheff (90) realizan un estudio del comportamiento a la corrosión del acero austenítico 18CrN12Mn en soluciones con cloruros (3.5% de NaCl) comparándolo con el clásico acero inoxidable 18Cr9Ni. Utilizan técnicas galvanostáticas y de polarización potenciodinámica junto con observaciones al microscopio óptico y análisis en SEM para evaluar la susceptibilidad de los aceros estudiados a la corrosión por picadura, así como la influencia de la temperatura de la solución y el pH sobre los principales parámetros electroquímicos. El resultado final de este trabajo indica que ambos aceros muestran un comportamiento similar respecto a la corrosión en el medio ensayado, así como susceptibilidad a la corrosión por picadura en medio con cloruros. Ambos aceros sufren corrosión por picaduras siendo las inclusiones de óxido y sulfuro lugares de inicio preferente de las mismas.

* COMPUESTOS QUE CONTIENEN AZUFRE

Se ha observado corrosión por picadura en aceros inoxidables austeníticos del tipo AISI 304 en la industria del papel y la pulpa, provocada por el ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$). Para que este tipo de picadura ocurra deben estar presentes cantidades significativas de ion sulfato (SO_4^{2-}). El ion tiosulfato en disolución ácida ($pH < 4$) se descompone dando lugar a S y SO_4^{2-} , que se adsorben en la superficie del acero inoxidable, activando la disolución anódica. (91)

Duret-Thual, Costa, Yang y Marcus (92) evalúan el papel de los iones tiosulfato en la picadura inducida por cloruros en aleaciones Fe-17Cr en medio neutro mediante técnicas electroquímicas y análisis de superficie XPS. Las aleaciones estudiadas tenían diferentes clases de inclusiones (sulfuros de Ti o Mn) y la concentración de la disolución era de 0.02 M de NaCl y 30 ppm de $S_2O_3^{2-}$. Los resultados muestran la evidencia de que los iones tiosulfato son reducidos en la superficie metálica donde no interaccionan fuertemente con la capa pasiva, se forman islas de sulfuros que evitan la repasivación.

Ezuber y Newman (93) han estudiado el comportamiento de la aleación Fe-15Cr-10Ni en soluciones de tiosulfato-sulfato a la temperatura de 298 K (25°C), comprobando que la picadura del material ocurre en un intervalo limitado de potenciales electroquímicos y concentraciones molares de disolución. La oxidación de la mezcla sulfato-sulfuro produce un medio que contiene tiosulfato que da lugar a picaduras en la aleación a temperatura ambiente. Los resultados demuestran una posible ruta donde las bacterias sulfato reductoras (presentes en condiciones localmente anaerobias) pueden provocar picadura en los aceros inoxidables en áreas locales donde el aire está presente.

Hong y Nagumo (94) estudian el efecto de la concentración de SO_4^{2-} en soluciones de NaCl en los primeros estados de corrosión por picadura en el acero inoxidable AISI 430 mediante técnicas de impedancia. Encuentran que cuando aumenta la concentración de SO_4^{2-} , el potencial de picadura y E_m (el potencial al cual las picaduras metaestables comienzan a crecer) tienden hacia valores más positivos, ya que disminuye el número total de sitios superficiales disponibles para el desarrollo de las picaduras metaestables.

* IONES INHIBIDORES

Entre los aniones más importantes que reducen la tendencia a la picadura de los aceros inoxidables en soluciones de Cl^- están:

- sulfatos, hidróxidos, cloratos, percloratos, nitratos, cromatos, molibdatos, fosfatos, carbonatos y acetatos.

Los mecanismos de inhibición de estos aniones se piensa que están relacionados con la adsorción competitiva o la formación de una capa pasiva más protectora, y en general los inhibidores inorgánicos desplazan el potencial de picadura hacia valores más nobles. Se ha encontrado una dependencia lineal entre la concentración mínima de inhibidor $[I_m]$, necesaria para inhibir la picadura y la concentración de Cl^- :

$$\log [\text{Cl}^-] = A + B \log [I_m]$$

donde A y B son constantes y la concentración se expresa en moles/litro. (91)

Newman, Isaacs y Alman (95) miden los potenciales de picadura en el acero inoxidable AISI 304 en soluciones neutras y medianamente ácidas conteniendo 0.25M de NaCl y varias concentraciones de especies que contienen sulfuro (de 0 a 2M). Adiciones de 0.01 a 0.02M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bajan el potencial de picadura alrededor de 300 mV, mientras que adiciones de más de 0.5M inhiben la picadura. También concentraciones mayores de 0.1M de KSCN actúan como inhibidores de la picadura.

* VELOCIDAD

La picadura en los aceros inoxidables está asociada en muchos casos con condiciones estáticas, por lo se espera que el aumento de la velocidad de la solución agresiva tenga un efecto beneficioso.

Se ha observado que en agua de mar que fluye a una velocidad de 1.2 m/s no causa ataque en aceros inoxidables soldados del tipo AISI 316 y 310, mientras en agua de mar estancada se observaron profundas picaduras.

Malik, Mayan Kutty y Siddiqi (49) estudian el efecto de la concentración de cloruro, el pH, el oxígeno disuelto y la temperatura en el comportamiento a la corrosión por picadura del acero inoxidable austenítico AISI 316L, en soluciones acuosas bajo condiciones estáticas y dinámicas. Empleando técnicas de pérdida de peso, metalografía y polarización electroquímica encuentran que la velocidad de corrosión aumenta linealmente con la concentración de cloruro (entre 100 y 5000 ppm), mientras que con el aumento del pH, la velocidad disminuye, siendo mayor a pH 4 y menor a pH 9. Concluyen que las condiciones más adecuadas para el inicio y la propagación de las picaduras son altas concentraciones de cloruros, bajo valor de pH y condiciones estáticas.

1.2.5.2 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN RESQUICIO

La corrosión en resquicio es una de las formas de ataque más comunes, severas y difíciles de controlar. Puede darse en estructuras marinas, tuberías, bombas, válvulas, así como en lugares donde hay posibilidad de estancamiento de agua o formación de depósitos. Se produce en aceros inoxidables estructurales debido a su diseño (uniones con rosca o remaches, uniones soldadas, juntas, pestañas, etc). (96-98)

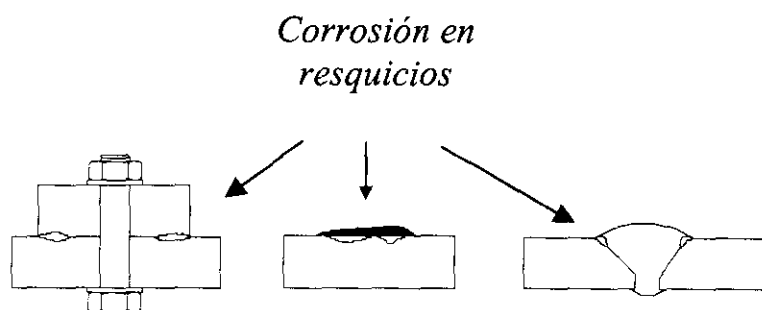


Figura 17. Representación de diferentes resquicios que se pueden producir.

Diversos factores metalúrgicos, ambientales y geométricos pueden influir en la corrosión en resquicio (37) tales como:

- Composición de la solución: contenido en Cl^- , O_2 y valor de pH.
- Temperatura y agitación de la solución.
- Transporte de masa dentro y fuera del resquicio: migración, difusión, convección.
- Solución del resquicio: equilibrio de hidrólisis.
- Reacciones electroquímicas: disolución del metal, reducción de O_2 y producción de H_2 .
- Composición de la aleación: constituyentes mayoritarios, minoritarios e impurezas.
- Características de la capa pasiva: corriente de pasivación, estabilidad de la capa.
- Tipo de resquicio: metal/metal, metal/no metal, metal/medio marino.
- Geometría: profundidad, anchura.

1.2.5.2.1 MECANISMO DE LA CORROSION EN RESQUICIO

La corrosión en resquicio muestra muchas similitudes con la corrosión por picadura como una mayor probabilidad a producirse al aumentar la concentración de Cl^- y la temperatura, así como la existencia de una temperatura crítica de resquicio (TCR) análoga a la TCP. La clasificación de las aleaciones en orden a la resistencia al resquicio es casi la misma que a la corrosión por picadura y los elementos aleantes, como el Mo, afectan a ambos tipos de corrosión de la misma manera.

No es extraño por ello, de dadas las similitudes entre las dos formas de corrosión, algunos autores hayan considerado que la picadura sea un caso especial de corrosión en resquicio y otros piensen que los resquicios son simplemente grandes picaduras.

Según Smialowska (99) la corrosión en resquicio puede ser considerada como un caso particular de la corrosión por picadura. El mecanismo en ambos fenómenos de corrosión localizada transcurre en dos estados: iniciación y propagación. El estado de propagación ocurre por el mismo mecanismo mientras que el mecanismo de iniciación puede ser diferente.

El inicio se refiere a la transición de la pasividad a la corrosión generalizada dentro del área del resquicio y el desarrollo de una química local agresiva, mientras la propagación concierne a la velocidad de disolución dentro del resquicio y los factores controlantes.

Al igual que ocurría en la corrosión por picadura se han propuesto diferentes modelos para intentar explicar el mecanismo de la corrosión en resquicio. Para el inicio del resquicio en los aceros inoxidable hay al menos cuatro modelos diferentes (100):

1. La disolución de la capa pasiva que conduce a una acidificación gradual y a una rotura general.
2. Disolución de inclusiones que provocan la acumulación de tiosulfato y ayudan a la rotura de la pasividad.
3. El salto de $I \times R$ dentro del resquicio que fuerza al material al estado activo.

4. La estabilización de las picaduras metaestables debido a la geometría interna del resquicio.

Oldfield y Sutton (101) describen el mecanismo de la corrosión en resquicio en aceros inoxidables en soluciones neutras y aireadas por medio del modelo de disolución activa, sugiriendo la existencia de cuatro estados diferentes en el proceso.

En la figura 18 se puede observar una representación esquemática de las etapas producidas en el proceso de corrosión en resquicio (102):

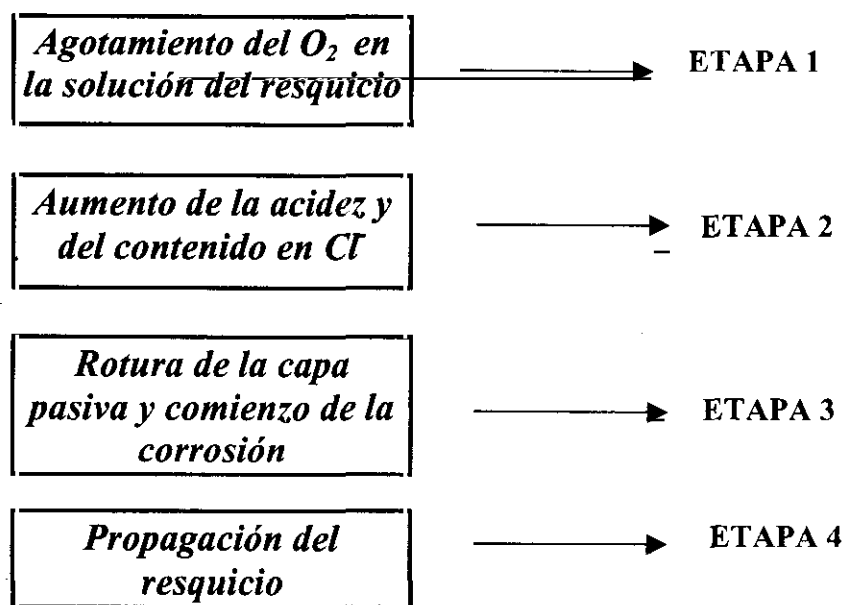


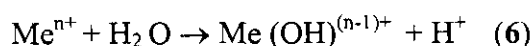
Figura 18. Representación de las etapas en la corrosión en resquicio.

Simoes y Ferreira (103) estudian el inicio de la corrosión en resquicio en el acero inoxidable austenítico AISI 304 en soluciones de NaCl al 3% mediante ruido electroquímico detectando cuatro estados en el proceso:

A) Inicialmente se produce un crecimiento de la capa de óxido del metal debido a la presencia de O₂ en la solución. Si el resquicio es suficientemente estrecho, la reacción catódica consume el O₂ existente y la capa límite de difusión impide que entre más.

B) Durante la segunda etapa la salida de iones metálicos desde la capa pasiva al electrolito tiene un doble efecto:

1. Aniones agresivos, Cl^- , presentes en la solución migran al resquicio para neutralizar el exceso de cationes metálicos producidos por la reacción de disolución anódica.
2. La reacción de hidrólisis de los iones metálicos provoca un incremento de la acidez.



Debido a la presencia de iones agresivos y protones en el resquicio, aumenta considerablemente la agresividad en el resquicio.

C) En la tercera etapa se produce la rotura de la capa pasiva. Se nuclean picaduras activas dentro del resquicio.

D) En la última etapa se produce un crecimiento y coalescencia de las picaduras dentro del resquicio, formándose áreas de ataque por corrosión generalizada.

Laycock, Stewart y Newman (100) estudian el inicio de la corrosión en resquicio en el acero inoxidable austenítico AISI 316L en condiciones de circuito abierto en una solución 1M de NaCl con hipoclorito sódico añadido como oxidante. Miden potenciales de inicio del resquicio y los tiempos de inducción y ensayan la capacidad de los cuatro modelos señalados anteriormente para explicar los resultados que obtienen, encontrando que el modelo de picadura estable es el más adecuado para sus condiciones.

Gartland (104) ha creado un modelo matemático del resquicio, que está basado en los siguientes aspectos:

1. Empobrecimiento de O_2 en el resquicio.
2. Disminución del pH y aumento la concentración de Cl^- .

3. Rotura permanente de la capa de óxido donde el pH alcanza un valor crítico.
4. Propagación del resquicio.
5. Repasivación.

Este modelo incluye tanto el inicio como la propagación del resquicio, el potencial como un importante parámetro y el efecto de la temperatura como un camino en el que es posible simular el inicio, la propagación y la repasivación en función de la temperatura.

El modelo se verificó mediante la comparación con datos experimentales encontrándose un buen comportamiento respecto a la composición del electrolito del resquicio, el inicio del resquicio, la temperatura de repasivación y el perfil de ataque creado en el estado de propagación.

Lott y Alkire (105) han diseñado una celda de resquicio especial para estudiar el inicio del resquicio en el acero inoxidable austenítico AISI 304 en soluciones de 0.1N de NaCl en medio aireado, encontrando la ausencia de especies de Cr disueltas durante el inicio del resquicio, que solamente aparecen en la solución cuando ha comenzado la rotura. Experimentos auxiliares indican que la adsorción de iones metálicos sobre la superficie del resquicio no es significativa y que la acidificación del resquicio no ocurre antes de la rotura. Estos resultados indican que durante el estado de inicio, anterior al comienzo del resquicio, nada de Cr se disuelve o si se disuelve forma un óxido superficial de no equilibrio, combinándose con el oxígeno disuelto en la solución del resquicio. Estos resultados están en contra de los mecanismos que consideran que la rotura de la pasividad en la que ocurre la acidificación está provocada por la disolución de Cr e hidrólisis.

Dawson y Ferreira (96) estudian la primera etapa del mecanismo de corrosión en resquicio mediante técnicas de impedancia electroquímicas con el fin de obtener más información acerca de dicho mecanismo y de las cinéticas de las reacciones involucradas. Emplean dos tipos de formadores de resquicio y comparan los resultados obtenidos. Encuentran que el estado de inicio de la corrosión en resquicio es similar al que previamente se ha observado para el inicio de la corrosión por picadura en el acero inoxidable austenítico AISI 316 a bajos potenciales. El resquicio

se presenta como un lugar que mantiene un ambiente local adecuado para la aceleración de la disolución del metal y la adsorción de Cl^- . Encuentran que el comienzo de la corrosión sigue una ley de velocidad proporcional a $t^{0.8}$. Esta velocidad alcanza un máximo entre las 10 y 20 horas posteriores a la inmersión y entonces disminuye a un valor constante. Los altos valores de capacitancia obtenidos indican un cambio de las condiciones de capa pasiva a condiciones de disolución electroquímica activa y las bajas frecuencias indican un aumento del papel del proceso de adsorción durante el inicio del resquicio.

Un aspecto importante que hay que tener en cuenta es que el mecanismo de corrosión en resquicios suele ser más crítico que el de picaduras, de forma que si se dieran simultáneamente ambos, la corrosión en resquicios se iniciaría primero. (102, 103 y 106)

1.2.5.2.2 EVALUACION DE LA RESISTENCIA AL RESQUICIO

De manera similar a lo que hemos visto en corrosión por picadura, los ensayos gravimétricos y las medidas electroquímicas se utilizan con el objeto de evaluar la resistencia a la corrosión en resquicio de los aceros inoxidables.

Cuando nos referimos a los ensayos gravimétricos o de inmersión, hay que destacar el ensayo normalizado ASTM G48-76 (método B) (107), muy utilizado para evaluar la resistencia a la corrosión en resquicio de diferentes aleaciones en soluciones de FeCl_3 al 6% en peso y que permite realizar una clasificación de diferentes aleaciones respecto a su comportamiento en el tipo de corrosión antes mencionado. En este ensayo se colocan en la muestra dos bloques de TFE-fluorocarbono sujetos con dos gomas para simular el resquicio. El resto del procedimiento es similar al mencionado en el apartado 1.2.5.4, según la norma ASTM G48-76 (método A): la muestra es previamente pesada y colocada en la solución de ensayo a una temperatura constante durante 72 horas. Finalizado el ensayo se vuelve a pesar y es observada al microscopio óptico.

Brigham (108) encuentra que la “Temperatura Crítica de Resquicio” (TCR) de aleaciones austeníticas expuestas en soluciones al 10% de FeCl_3 puede ser calculada mediante la siguiente expresión:

$$\text{TCR} = -(45 \pm 5) + 11 \times \% \text{Mo} + 3.5 \times (\% \text{Cr} - 18)$$

Oldfield y Sutton (101) han desarrollado un modelo matemático para estimar la resistencia a la corrosión en resquicio teniendo en cuenta los factores señalados en el apartado 1.2.5.6.

En general, ensayos acelerados basados en técnicas electroquímicas se utilizan para estudiar el comportamiento de los materiales a la corrosión en resquicio, al igual que hemos visto anteriormente, en el apartado 1.2.5.4, para evaluar la corrosión por picadura.

Mediante el método potencioestático utilizado por Brigham y descrito en el apartado 1.2.5.4 es posible obtener la TCR, definida como la temperatura por debajo de la cual el acero no sufre corrosión en resquicio.

La realización de curvas de polarización potenciocinéticas cíclicas es una forma rápida y sencilla de obtener los valores de potencial crítico de resquicio (E_{resq}) y potencial de repasivación (E_r).

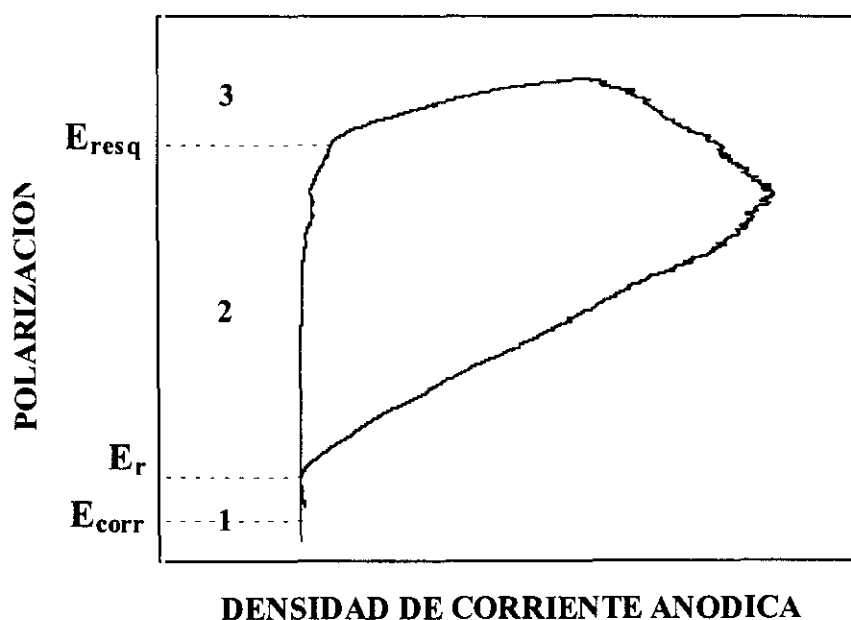


Figura 19. Curva de polarización cíclica de resquicio.

En la figura 19 podemos observar una curva de polarización cíclica donde aparecen indicados los potenciales y las siguientes zonas:

- 1 → Zona de pasivación sin riesgo a la corrosión en resquicios
- 2 → Zona de crecimiento de los resquicios existentes
- 3 → Zona de formación de resquicios

El potencial crítico de resquicio se define como el potencial por encima del cual se produce el ataque por resquicio y el potencial de repasivación es el potencial por debajo del cual el metal permanece pasivo. Potenciales intermedios no permiten la formación de nuevos resquicios pero sí el crecimiento del resquicio ya formado.

Al igual que ocurre en la corrosión por picadura, el caso más favorable es la elección de un material que tenga potenciales de resquicio y repasivación mucho mayores que el potencial de corrosión y con una pequeña histéresis anódica.

Fujimoto, Shibato, Minamida y Udaka (109) realizan una evaluación estadística de la corrosión en resquicio del acero inoxidable austenítico AISI 304. La generación del resquicio fue desarrollada mediante la utilización de múltiples arandelas y el potencial dentro de los resquicios fue monitorizado. Encuentran que el tiempo de inducción para la corrosión en resquicio, bajo polarización a un potencial constante sigue una distribución exponencial.

Bernhardsson (20) realiza un estudio de la corrosión localizada de varios aceros inoxidables, comparando las TCP y TCR obtenidas en un medio de FeCl_3 . En la figura 20 podemos ver las Temperaturas Críticas de Picadura y Resquicio, TCP y TCR respectivamente, calculadas para diversos tipos de aceros inoxidables, expuestos a una disolución de FeCl_3 al 6% durante 24 horas. Podemos observar que las mayores Temperaturas Críticas de Picadura y Resquicio corresponden a un acero inoxidable superaustenítico con 6% de Mo y al acero inoxidable dúplex SAF2507.

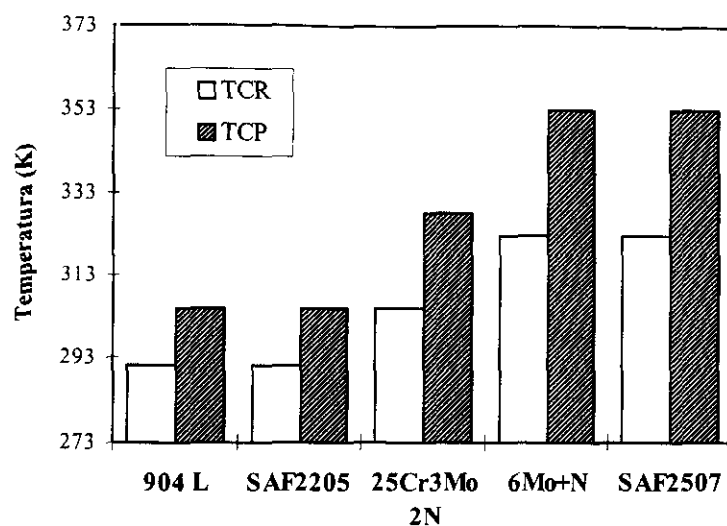


Figura 20. TCP y TCR de algunos aceros inoxidable en FeCl_3 al 6% durante 24 horas (similar a la norma ASTM G-48).

Además de los estudios realizados, cuyo objeto era evaluar la resistencia a la corrosión en resquicio de los aceros inoxidables, así como intentar explicar como ocurre el mecanismo de este tipo de corrosión, también se han realizado investigaciones acerca de los medios que contribuyen a evitarla o disminuirla, entre los que destacan la inhibición de la reacción catódica por tratamiento de los materiales expuestos a las condiciones agresivas con iones metálicos de las Tierras Raras(110).

Lu e Ives (111) estudia el efecto de la implantación de Ce en varios aceros inoxidables austeníticos como son UNS S30403, UNS S31603 y UNS N08404, encontrando que la corrosión en resquicio, determinada según la norma ASTM G48 (método B) y en ensayos de campo en agua de mar de Florida, mejora con el implante. El tratamiento químico con Ce inhibe la cinética de la reducción catódica de oxígeno, impidiendo la transferencia de carga y reduciendo la velocidad en más de un orden de magnitud. Además solo pequeñas cantidades de ion Ce (ppm) son necesarias para conseguir un efecto significativo.

Ferreira y Vilar (112) realizan un trabajo en el cual la aleación Al7175-T7351 se trata superficialmente con láser implantando Cr en el área del resquicio. Cuando la aleación contiene Cr, la capa pasiva que se forma también contiene Cr, haciendo que la capa sea menos soluble en disolución ácida y que el comienzo de la corrosión sea

más difícil. Encuentran buenos resultados con esta técnica para evitar la corrosión en resquicio y piensan que detrás de esta tecnología puede haber un enorme potencial.

1.2.5.2.3 CORROSIÓN EN AGUA DE MAR

Desde el punto de vista de la corrosión, el agua de mar natural es una disolución neutra, oxigenada y saturada en cloruros ($\sim 3\text{-}3.5\%$). En contraste con las soluciones estériles de cloruros, el agua de mar natural contiene organismos vivos, los cuales forman una biocapa que tiene un gran efecto catalítico sobre la reacción catódica (reducción de O_2). Esto explica porque el agua de mar natural es mucho más corrosiva que el agua de mar artificial (113).

Ya a mediados de los años 70, Mollica (114) y sus colaboradores se dieron cuenta que los aceros inoxidable, independientemente de su composición, tenían potenciales más nobles en agua de mar y que esto era debido a la formación de una biocapa. Después de este descubrimiento muchos investigadores estudiaron la naturaleza y efectos de la biocapa.

Los potenciales de corrosión que se encuentran en los materiales que trabajan en agua de mar están alrededor de 300 a 350 mV respecto al ESC, indican que el riesgo de inicio de corrosión localizada, tanto de picadura como de resquicio es mucho mayor en agua de mar natural que en soluciones de agua de mar artificial o soluciones de NaCl, donde los potenciales son del orden de 200 mV menos. Debido a la biocapa que se forma la velocidad de reducción de oxígeno aumenta y la velocidad de propagación de la corrosión localizada es mayor que la correspondiente a una solución de la misma concentración de NaCl.

En muchas aplicaciones, los aceros inoxidable manipulan agua de mar que ha sido clorada con el fin de evitar los problemas de ensuciamiento. En estos medios se encuentran potenciales del orden de 500-600 mV respecto a ESC, más positivos que los medidos en el agua de mar natural. Pero por otro lado, el cloro tiene la capacidad de matar la biocapa, lo que significa que en la práctica la velocidad de propagación de la corrosión localizada es mucho menor en agua de mar clorada que en agua de mar natural. (115)

Debido al riesgo de corrosión localizada, sobre todo de corrosión en resquicio, que existe tanto en agua de mar natural como en agua clorada son muchos los estudios que se han realizado sobre diferentes aleaciones con objeto de estudiar la resistencia de las mismas en estos medios.

Wallén, Liljas y Stevall (113) han realizado ensayos sobre corrosión en resquicio con agua de mar del océano Atlántico. Las muestras sin soldar, equipadas con arandelas continuas de resina acrílica para resquicio y torsionadas a 8.5 Nm, fueron expuestas durante 60 días. La temperatura del agua varió entre 298-302 K (20-29°C). Se estudiaron diferentes condiciones superficiales de las muestras y en el caso de superficies libres, se usó la formación de resquicios con diferentes tratamientos superficiales.

ALEACIÓN	ESTADO SUPERFICIAL			
	Estado de recepción		Desbastada (papel de granulometría 120)	Desbastada (120) y decapada
AISI 316	10/12	1.7 mm.	2/2 1.6 mm.	2/2 2.2 mm.
254 SMO	0/12		2/2 0.27 mm.	0/2
654 SMO	0/12		0/2	0/2
C-276	0/12		1/2 0.02 mm.	0/2

Nota: 10/12 significa que se produjo corrosión en resquicio en 10 de las 12 muestras ensayadas. Máxima profundidad del ataque 1.7 mm.

Tabla 9. Corrosión en resquicio en agua de mar.

Según se observa en la tabla 9, el acero AISI 316 fue atacado por resquicio bajo las arandelas en todos los casos excepto en dos, siendo la profundidad del ataque bastante alta. El acero 254SMO así como la aleación C-276, sufrió corrosión en resquicio cuando las superficies fueron desbastadas (120), pero no en los otros casos. El 654SMO, fue resistente en los casos más severos de ensayo. Como hemos visto anteriormente, en agua clorada continuamente los potenciales de corrosión de los aceros inoxidables alcanzan niveles de +500 a +600mV SCE. Puesto que un agua clorada es estéril, las disoluciones de NaCl pueden usarse para simular agua clorada que proporcione el potencial de los aceros hasta el nivel mencionado. Esta filosofía ha sido aplicada en una serie de ensayos. La TCP fue determinada en superficies soldadas en disoluciones al 3% de NaCl a un potencial de 600mV SCE. En un

segundo ensayo se determina la TCR bajo las mismas condiciones para superficies no soldadas usando resquicios metal-metal. En ambos casos la temperatura de la disolución fue incrementada 4°C por día hasta que ocurrió la corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 10.

Los resultados de las tablas 9 y 10 sugieren que el 654SMO puede ser utilizado en la mayoría de las aplicaciones existentes, remplazando materiales más caros como las aleaciones base Ni y las aleaciones de Ti.

ALEACIÓN	TEMPERATURAS CRÍTICAS (K)		
	TCP (<i>muestra soldada</i>)	TCR (<i>chapa</i>)	T° de repasivación (<i>chapa</i>)
254 SMO	327	335	≤ 289
654 SMO	> 369	381	349

Tabla 10. Temperaturas críticas en NaCl al 3%.

Salvago, Fumagalli, Mollica y Ventura (116) realizan una evaluación estadística de la resistencia a la corrosión en resquicio del acero inoxidable austenítico AISI 316 en soluciones de NaCl al 3% y en agua de mar natural después de un pretratamiento en ácido nítrico, encontrando que el tiempo de inducción para el inicio de la corrosión aumenta con el pretratamiento. Las muestras tratadas muestran un tiempo de inducción de 20 días en comparación con 1.5 días para las muestras sin tratar. Además los posibles defectos del pretratamiento no parecen provocar efectos negativos en la resistencia a la corrosión del material. Finalmente, para las condiciones adoptadas para los ensayos en agua de mar, describen la distribución de las muestras corroídas con el tiempo mediante la siguiente ecuación:

$$N(t) = N_0 (1 - e^{-t/\tau})$$

donde $N(t)$ es el número de muestras corroídas, N_0 el número total de muestras ensayadas, t el tiempo de tratamiento y τ el tiempo de inducción.

Mollica, Trevis y Traverso (117) estudian la resistencia a la corrosión en resquicio de los aceros inoxidable en agua de mar en el intervalo de temperatura de 298 a 313 K (25 a 40°C). Se sabe que la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable está influenciada por factores biológicos, y que trabajos anteriores han mostrado como bacterias aerobias se establecen sobre la superficie de los aceros inoxidable aumentando la velocidad de reducción del oxígeno. Los autores anteriores han encontrado que el aumento de temperatura en el intervalo anterior da lugar a una mejora de la resistencia al inicio de la corrosión y un descenso en la velocidad de propagación de la misma y que este efecto beneficioso resulta globalmente de una disminución de la velocidad de reducción del oxígeno sobre las superficies catódicas, unido a una disminución de la actividad de las bacterias aerobias.

Jasner, Herda y Rockel (118) han realizado evaluaciones empíricas y ensayos de laboratorio para determinar la susceptibilidad al resquicio de aceros austeníticos altamente aleados y aleaciones base Ni en agua de mar. Ambos métodos proporcionan resultados útiles y permiten clasificar las diferentes aleaciones. Han realizado ensayos en agua de mar natural con y sin adición de cloro en el Mar del Norte, el Mar Báltico y en el Océano Atlántico, utilizando diferentes métodos para la formación del resquicio como la aplicación de juntas tóricas, ensamblajes con múltiples resquicios (MCA) y conexiones entre tuberías mediante bridas. Comparan los resultados obtenidos con otros datos recibidos de ensayos acelerados realizados en laboratorios, concluyendo que encuentran gran susceptibilidad a la corrosión en resquicio en el acero inoxidable austenítico 316L mientras que los aceros inoxidable de alta aleación, en particular los que contienen 6% de Mo, como la aleación Cronifer 1925hMo, muestran buena resistencia.

Sydberger (102) realiza ensayos de resquicio en diferentes aceros inoxidable austeníticos y dúplex en agua de mar. Los resultados muestran que los materiales, sujetos a varios tratamientos superficiales, mejoran su resistencia a la corrosión en resquicio al someterlos a dos tipos de tratamiento con ácido: el decapado en ácido sulfúrico diluido y la pasivación en ácido nítrico. Estos tratamientos tienen el mismo efecto que un decapado con la mezcla ácido nítrico + ácido fluorhídrico.

1.3 APLICACIONES

A continuación se exponen algunas de las principales aplicaciones de los aceros inoxidables austeníticos y dúplex.

1.3.1 INDUSTRIA DE LA PULPA Y DEL PAPEL

Probablemente fue en la industria de la pulpa y el papel, particularmente la industria del sulfito, donde primeramente se utilizó el acero inoxidable dúplex.

En la década de los años 30 podemos ver ejemplos de aplicaciones de estos aceros. El grado 453E (sin Mo) fue utilizado en hornos y recipientes para fundir plomo debido a su alta resistencia a temperaturas elevadamente moderadas. El grado 453S se utilizaba en armaduras y accesorios en los digestores de sulfito. Podemos ver un ejemplo en la figura 21a donde aparecen válvulas de 350 mm fabricadas en esta época. (119)

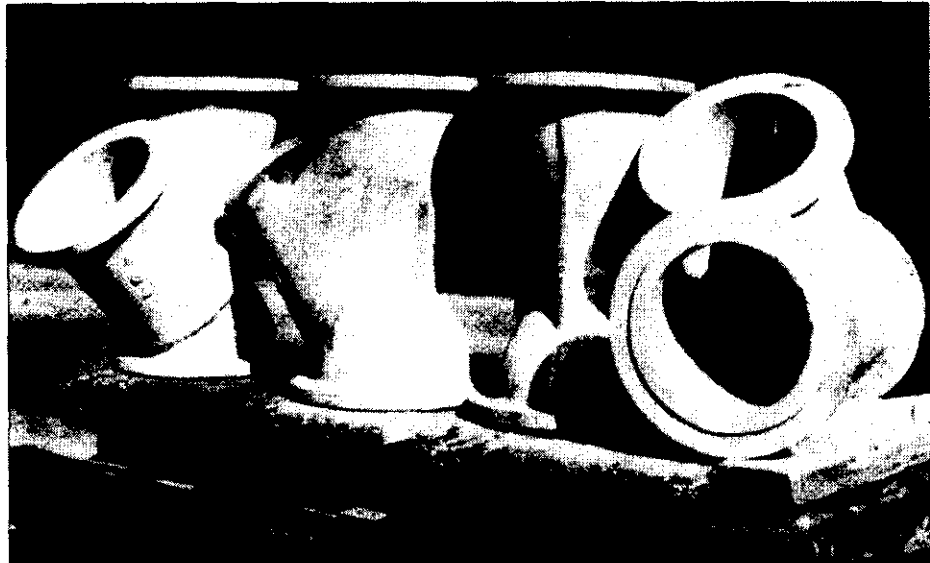


Figura 21a. Válvulas fabricadas en acero 453S (AISI 329) para digestores de sulfito.

La aleación S31500 fue desarrollada para combatir la corrosión bajo tensión en la industria del papel y la pulpa. Este acero se usa desde 1970, con una larga vida en servicio, en los precalentadores de los digestores de sulfito y kraft, donde aceros inoxidables austeníticos del tipo AISI 304 y AISI 316 fallaban después de un par de meses de vida en servicio.

Las aleaciones dúplex generalmente tienen una resistencia superior a la corrosión por fatiga comparada con las aleaciones austeníticas. Por ello los rodillos de succión de las máquinas de papel (que trabajan en ambientes corrosivos a 50°C, pH de 4-5 y concentraciones de 15-500 ppm de Cl^- , 400-1000 ppm de Na_2SO_4 y 0-100 ppm de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), han sido fabricados en aceros inoxidables dúplex, como el que podemos ver en la figura 21b. (15)

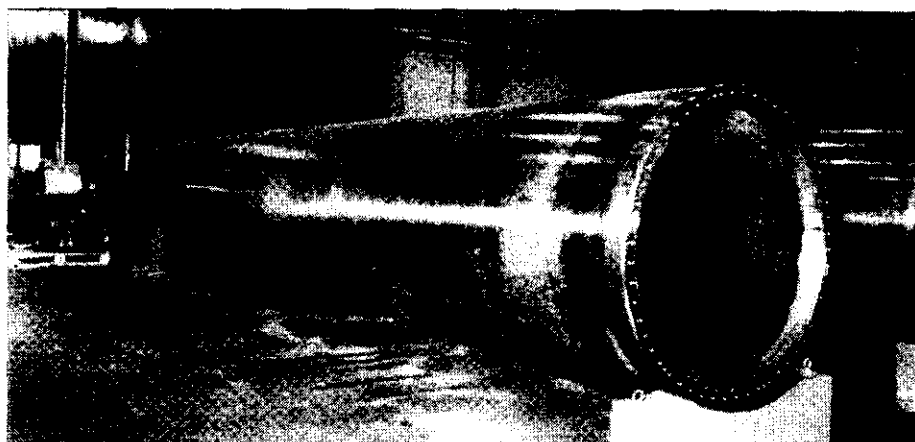


Figura 21b. Rodillos de succión fabricados en acero S31500.

Los digestores kraft fueron construidos en acero al carbono. Debido a las elevadas velocidades de corrosión era necesario un gran espesor de pared. Utilizando un acero inoxidable dúplex el espesor de pared podía ser reducido en al menos un 50% con buenos resultados frente a la corrosión. Por ello el acero S31803 fue seleccionado para construir algunos digestores por los años 80 (120).

Los resultados obtenidos en estudios en el laboratorio y en las aplicaciones industriales han permitido el uso de los aceros inoxidables dúplex en diversos medios, en este tipo de industria:

- ⇒ Digestores trabajando en continuo: a pH 4.5-5 y con concentraciones de Cl^- de 8000 ppm. Puede producirse corrosión generalizada, corrosión-erosión y corrosión bajo tensión. Se está utilizando el dúplex S31803 con muy buenos resultados.
- ⇒ Tanques con licor blanco (licor de cocción de la madera, que contiene agentes extractores de la lignina) y licor negro (licor que se obtiene de la cocción de la madera, junto con la pasta celulósica, es una solución altamente alcalina de sulfato sódico y tiosulfito, que contiene lignina disuelta): se utiliza el acero inoxidable dúplex S31803 (UR 45N).
- ⇒ Evaporadores de licor negro: contruidos en acero inoxidable dúplex S32304 (UR 35N).
- ⇒ Impregnadores de oxígeno de acero inoxidable dúplex S31803 (UR 45N).
- ⇒ Transportadores y depósitos vibradores de astillas.
- ⇒ Tanques de blanqueo de pulpa donde el acero inoxidable dúplex UR 35N se elige como material de construcción frente al acero AISI 316L. (32, 120-122)

En particular, en las plantas blanqueadoras de pulpa, las etapas más corrosivas son donde los iones cloruro (etapa C), el dióxido de cloro (etapa D) o sus combinaciones están presentes como sustancias químicas activas. La suspensión de pulpa que deja la torre blanqueadora y entra en los filtros lavadores tiene un nivel de cloro o de dióxido de cloro residuales que normalmente es mucho mayor que cualquier agua de mar clorada. La corrosividad se ve incrementada por el bajo valor de pH y la temperatura que es mayor que en la mayoría de los sistemas de agua de mar.

Sin embargo, la concentración de cloruros es normalmente un orden de magnitud menor, haciendo posible el uso de aceros inoxidable de alta aleación. Se han realizado dos ensayos simulando las condiciones que existen en la etapa C. En el primer ensayo las muestras soldadas y con formadores de resquicio dentados, hechos de PTFE y atornillados a 1.58Nm fueron expuestos durante 336 horas en agua saturada con cloro gas a temperaturas entre 313-315 K (40-42°C). En el segundo ensayo, se estudio la corrosión del gas y del líquido. Las muestras sin soldar, con la misma preparación que las anteriores, fueron expuestas a una disolución ácida (pH 2.2) con 0.33% de cloro durante 50 horas a 323 K (50°C). Al comienzo del ensayo las disoluciones contienen 900 ppm de cloruros libres, pero el nivel decrece durante el experimento. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 11 y 12.

Aleación	Método de soldadura	Aporte	Velocidad de corrosión (mm/año)
254SMO	SMAW	P12	3.6 ¹⁾
654SMO	GTAW	P16	0.14
625	SMAW	P12	0.1 ²⁾
C-276	SMAW	C-276	<0.01

¹⁾ Picaduras en el metal soldado, max 0.19 mm. ²⁾ max 0.44 mm.

Tabla 11. Corrosión en Cl₂ gas a 313-315 K (40-42 °C).

Aleación	Velocidad de corrosión (mm/año)	
	Líquido	Gas
254SMO	0.04 ³⁾	8
654SMO	0.04	< 0.01
654SMO(GTAW)	< 0.01	< 0.01
625	< 0.01 ⁴⁾	0.01 ⁵⁾
C-276	< 0.01	0.01

³⁾ corrosión en resquicio, profundidad max 0.12 mm. ⁴⁾ profundidad max 0.02 mm.

⁵⁾ profundidad max 0.04 mm.

Tabla 12. Corrosión en la etapa de lavado C simulada.

En el agua caliente saturada en cloro, que representa un vapor muy corrosivo en la etapa de lavado C, todas las superficies fueron atacadas por corrosión generalizada, aunque en distinto grado dependiendo del material.

En el primer ensayo, el 654 SMO y la aleación C-276 fueron resistentes a la corrosión localizada, pero mientras la última estuvo prácticamente libre de corrosión, la primera mostró algo de corrosión generalizada. El segundo ensayo (tabla 12) confirmó estos resultados. En la fase gas, el 254 SMO fue severamente atacado por corrosión uniforme mientras que el 654SMO y las aleaciones base níquel tuvieron menor grado de corrosión. Como en el ensayo anterior la aleación 625 fue atacada por corrosión localizada. La fase líquida es menos corrosiva, causando solo corrosión localizada en el 254SMO y en la aleación 625.

Los resultados anteriores sugieren que el 654SMO puede ser un material excelente para las plantas blanqueadoras, comparable con la aleación C-276. Sin embargo, a pesar de la corrosión que ha mostrado el 254SMO, hoy en día es utilizado con éxito en muchas etapas de lavado de tipo C y D. (113 y 123)

1.3.2 APLICACIONES EN AGUA DE MAR

Las plantas de ósmosis inversa se utilizan para tratar gran variedad de aguas de diferentes composiciones, incluyendo el agua de mar. Los aceros inoxidable son unos buenos candidatos para los requerimientos de la ósmosis inversa, aunque desafortunadamente algunos son propensos a la corrosión por picadura y resqueño en soluciones acuosas con Cl^- .

Todd y Oldfield (98) realizan un estudio de diferentes aceros inoxidable que pueden ser adecuados para utilizarse en este tipo de plantas. Las tuberías a alta presión, los conectores y los recipientes que contienen membranas forman muchos resqueños con lo cual la selección de materiales debe basarse en la resistencia a la corrosión en resqueño. Aceros inoxidable como la aleación 625 y UNS S31254 muestran un comportamiento aceptable, mientras que los aceros inoxidable tipo AISI 317 y 316 no son aptos para este tipo de aplicaciones.

Nordström y Olsson (124) realizan un estudio de diferentes plantas de osmosis inversa de agua de mar (SWRO). Al principio las partes sometidas a alta presión en estas plantas estaban construidas de acero inoxidable austenítico AISI 316L, pero sufría corrosión en resquicio y su mantenimiento era excesivamente caro. Experiencias realizadas en servicio en 27 plantas (tabla 11) muestran que en 6 plantas se produce corrosión en el AISI 316L, mientras solo una muestra buenos resultados con este acero. También se utilizó el acero inoxidable austenítico AISI 317L en algunas plantas encontrándose corrosión en varias de ellas. Otros aceros muy aleados como el 2205 y el 904L han sido utilizados encontrándose también problemas de corrosión pero en mucho menor grado. En los últimos años, el material más utilizado ha sido el acero inoxidable superaustenítico 254 SMO, empleado en 16 plantas de osmosis inversa, en ninguna de las cuales se encontró corrosión. (124 y 125)

Otro ejemplo de una planta desalinizadora construida en acero inoxidable superaustenítico 254 SMO es la que existe en Malta, donde el 60% del agua que necesitan sus islas se suministra mediante este tipo de plantas. Después de más de cinco años en servicio, en los aceros inoxidables superausteníticos utilizados no se han encontrado problemas de corrosión localizada. (126)

Alfonsson, Olson y Tonner (127) han realizado ensayos en diferentes aceros inoxidables para evaluar su resistencia a la corrosión en plantas desalinizadoras de transmisión en multietapas (MSF). Seis construcciones metálicas, cinco de aceros inoxidables y una de aleación base Ni, fueron expuestas durante un periodo de 5 meses en agua de mar clorada y saturada en aire a 100°C. Se encontró que los aceros del tipo AISI 316 y 317LMN sufren corrosión en resquicio, mientras que los grados altamente aleados como los aceros inoxidables superausteníticos 254 SMO, 654 SMO y el dúplex 2205 son resistentes.

En una planta desalinizadora MSF en Qatar fueron instalados 100 tubos de acero inoxidable superaustenítico 254 SMO en Octubre de 1981, revisándose después de algunos años con muy buenos resultados. También en una planta de este tipo en Abu Dhabi fueron instalados tubos de este material, encontrándose en buenas condiciones después de unos cinco años en servicio. (125)

<i>PLANTA, AÑO DE INSTALACIÓN</i>	<i>CORROSIÓN</i>	<i>SIN CORROSIÓN</i>
Bahrain, Al Dur, -89		904L
Gibraltar, Glen Rocky, -88	2205	
Gran Bretaña, Eurotunnel, 89	2205	
Kuwait, Doha, -81	316L	
Kuwait, Doha, -84	904L	
Malta, Ghar Lapsi, -82, -90	316L	254 SMO
Malta, Tigne, -86, -90	316L	254 SMO
Malta, Cirkewwa, -88, -91	316L	254 SMO
Malta, Pembroke, -91		254 SMO
Oman, Masirah, -85		254 SMO
Arabia Saudí, Jeddah, -78	316L	
Arabia Saudí, Al Birk, -83		316L
Arabia Saudí, Tanajib, -83	317LN	
Arabia Saudí, Umm Lujj, -86	317L	
Arabia Saudí, Safaniyah, -86		254 SMO
Arabia Saudí, Jeddah 1, -89		254 SMO
Arabia Saudí, Duba, -89		317L
Arabia Saudí, Haql, -89	317L	
España, Galdar-Agaete, -89		254 SMO
España, Lanzarote II, -86, -89	316L	254 SMO
España, Inalsa I, -90		254 SMO
España, Lanzarote III, -91		254 SMO
España, Agrabua, -91		254 SMO
España, Corralejo, -93		254 SMO
España, Gran Tarajal, -93		254 SMO
España, Gando, -93		254 SMO
USA, Gaviota, -88		254 SMO

Tabla 13. Experiencia en servicio de tuberías a alta presión en plantas de osmosis inversa.

1.3.3 INDUSTRIA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA

El ambiente corrosivo de estas industrias está caracterizado por las altas temperaturas y la presencia de cloruros en concentraciones medias y altas. Por ello el fallo principal de los materiales utilizados es por el fenómeno de rotura por corrosión bajo tensión.

La industria de los procesos químicos fue, junto con la industria del papel y la pulpa, una de las primeras en aprovechar la buena resistencia a la corrosión intergranular de los aceros inoxidables dúplex.

En 1936 fue utilizado el grado 453S para la construcción de un autoclave destinado a la producción de pólvora. La elección del material fue un éxito y también se utilizó en la producción de nitrocelulosa, donde el material fue expuesto a una mezcla de ácido nítrico, ácido sulfúrico fumante y celulosa. (128)

En la industria farmacéutica se utilizan aceros inoxidables dúplex por su buena resistencia a la corrosión bajo tensión. En la figura 22a podemos ver dos columnas de destilación construidas en acero S31500, trabajando en un ambiente que contiene 5000 ppm de cloruros a 373 K (100°C).

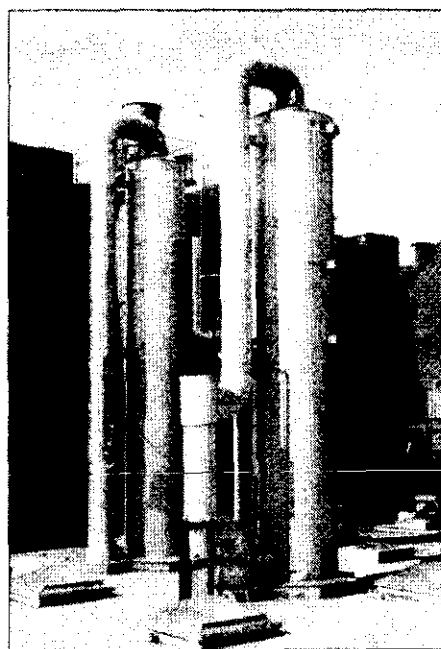


Figura 22a. Columnas de destilación en acero inoxidable dúplex S31500.

Se han realizado ensayos de corrosión en una planta farmacéutica en Dinamarca cuyas condiciones ambientales se muestran en tabla 14, mediante los cuales se ha estudiado la resistencia a la corrosión localizada de diferentes aceros inoxidables austeníticos y dúplex (AISI 316, 2205, 904L, SAF 2507, 254 SMO y 654 SMO), encontrándose un buen comportamiento del acero inoxidable superaustenítico 654 SMO en este medio.

	<i>Producción de ácido ascórbico</i>	<i>Recuperación de metanol</i>	<i>Recuperación de percloroetileno</i>
<i>Temperatura °C</i>	50	110-115	35
<i>pH</i>	9.5-10.5	5.2-5.4	0.5
<i>Cl, ppm</i>	61	1000-2000	10
<i>NaClO, ppm</i>	10	-	-
<i>H₂O, %</i>	75	35	5

Tabla 14. Ambiente de los ensayos en una planta farmacéutica.

Un problema muy común en algunas plantas farmacéuticas es la precipitación de ácido clorhídrico fumante y de los hidrocarburos clorurados en forma de condensados agresivos sobre las paredes de los tubos de los sistemas de ventilación. Estos precipitados son tan agresivos que incluso el acero inoxidable superaustenítico 254 SMO ha sufrido corrosión en una planta farmacéutica Suiza. Para solucionar el problema se instaló un sistema de flujo de agua que permite regular el sistema de ventilación. En una planta de Suecia se realizó un sistema de ventilación similar en el que se empleó el acero inoxidable superaustenítico 654 SMO con buenos resultados desde 1993 (figura 22b). (28)

En la producción de cloruro de polivinilo se utilizan aceros inoxidables dúplex, ya que la corrosión bajo tensión afectaba en gran medida a los aceros inoxidables austeníticos del tipo AISI 304L y AISI 316 (material utilizado en esta industria). En este proceso la temperatura de operación está en torno a los 358 K (85°C), el pH entre 3 y 3.5 y la fase acuosa tiene un contenido promedio en cloruros de 60 a 150 ppm.

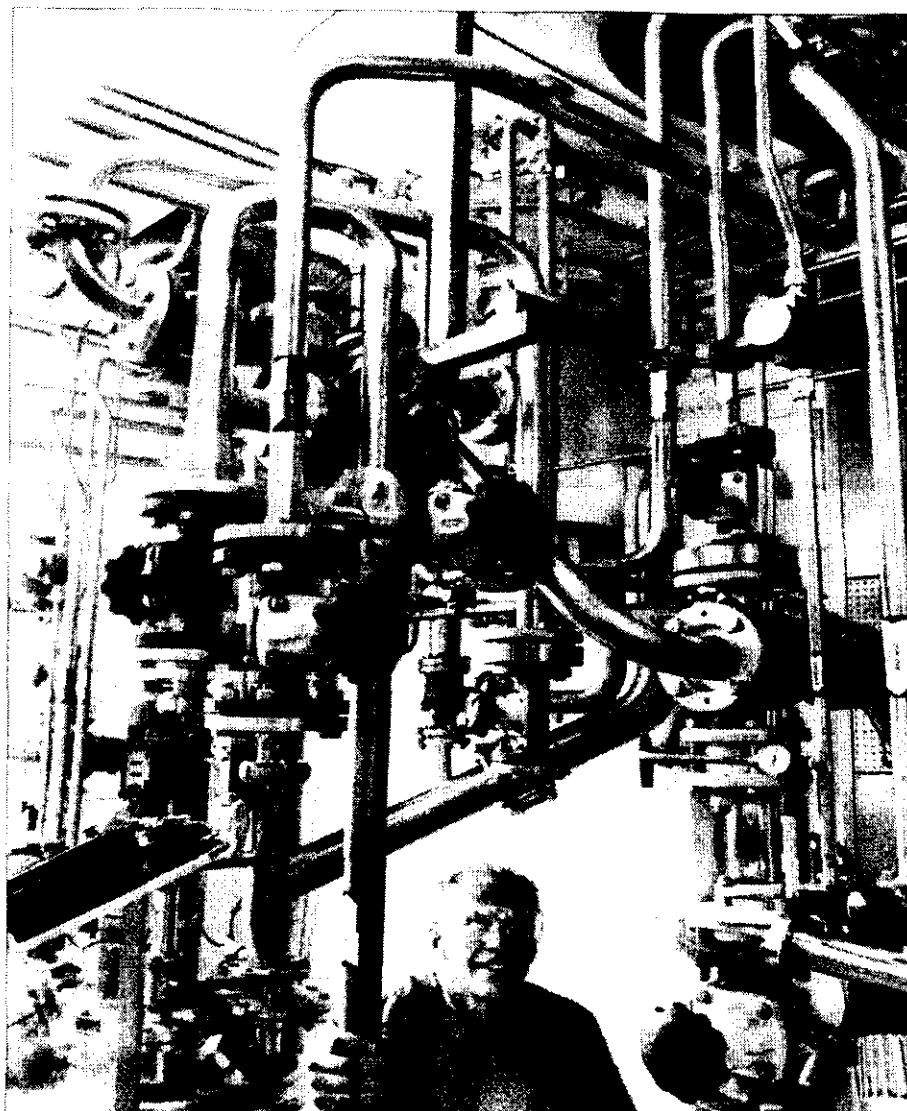


Figura22b. Sistema de ventilación de una planta farmacéutica Sueca hecho de acero superaustenítico 654 SMO.

Los aceros inoxidables dúplex se han utilizado también para resolver problemas de corrosión generalizada, que se pueden producir por ejemplo en las plantas de producción de ácido fosfórico por vía húmeda. El ácido fosfórico puro no es muy corrosivo, pero las impurezas que contiene (HCl , Cl^- y F^- , H_2SO_4 en exceso) aumentan su poder corrosivo. Más del 95 % del ácido fosfórico es producido por el ataque de minerales con ácido sulfúrico por vía húmeda. La corrosión aumenta por el efecto de la temperatura, la presencia de impurezas y por fenómenos de corrosión-erosión.

Los estudios realizados en el laboratorio muestran un excelente comportamiento de los aceros inoxidable dúplex, tal como el UR 52N⁺. Es por ello que este acero es ampliamente utilizado en muchas plantas productoras de ácido fosfórico. (122 y 129)

Finalmente, aceros inoxidable superausteníticos, como el 254 y 654 SMO, se emplean con buenos resultados en la producción de fluoruro de aluminio (donde la concentración de ácido fluosilícico es del 25% y la temperatura del proceso varía de 75 a 102°C), en la producción de clorato (donde el pH oscila entre 6 y 7, la temperatura es de 45°C y la concentración de NaCl de 100-150 g/l), en la producción de aminas (proceso que se realiza a elevadas temperaturas, entre 150-200°C), en la producción de fibras sintéticas y en la recuperación de solventes. (130)

1.3.4 EQUIPOS DE CONTROL DE CONTAMINACIÓN

Los gases de combustión del carbón y la gasolina de las centrales térmicas y de otros procesos de combustión, contienen componentes nocivos como sulfuros, cloruros, fluoruros y otras partículas. En muchos países la emisión de estos componentes está restringida y es necesaria la limpieza de los gases. Es por ello que la instalación de plantas de desulfurización de gases (FGD) ha aumentado considerablemente en el Norte de América y Europa.

Normalmente el lavado del SO₂ que contienen los gases, se realiza mediante una suspensión de cal o piedra caliza. En ciertas zonas de la torre de lavado, donde la reacción entre el gas contaminante y la solución no es completa, se puede producir la condensación de ácido, que combinado con la temperatura y determinadas concentraciones de Cl⁻ y F⁻ conducen a unas condiciones muy agresivas.

En estos medios tan agresivos, aceros inoxidable superdúplex como el UR 52N⁺ y el UNS S32760 muestran una buena resistencia a la corrosión. (122 y 131)

Se han realizado ensayos especiales simulando el medio que se produce en los limpiadores de gases, para calcular la resistencia a la corrosión de diferentes aleaciones. En el ensayo se burbujeó una disolución de NaCl (a 80°C) con dióxido de sulfuro dos horas antes de exponer las muestras. La exposición duró 30 días y el

burbujeo con SO_2 se mantuvo durante 20 minutos por día. Se utilizaron muestras con simulador de resquicio (PTFE, 1.58Nm) y otras sin él y se calcularon las concentraciones de cloruro críticas de picadura (CCP) y de resquicio (CCR) para diferentes concentraciones de cloruro. El pH de la disolución empleada estaba entorno a 1.5-2 al principio del ensayo, pero con el tiempo disminuyó hasta 0.5-1. Los resultados obtenidos en el ensayo se muestran en la tabla 15.

Aleación	CCP (Cl⁻, ppm)	CCR (Cl⁻, ppm)
316	500	50
904l	3500	500
254SMO	27500	5000
SAF 2507	30000	1500
654SMO	>30000	12500
625	De 30000 a >30000	4000 a 15000
C-276	>30000	27500

Tabla 15. Concentraciones críticas de cloruro para diversas aleaciones ensayadas en un ambiente simulado de limpiadores de gases.

En la tabla 15 se puede observar como el acero inoxidable superaustenítico 654SMO es resistente a la picadura hasta un 3% de cloruros, que es la mayor concentración investigada. En presencia de resquicios, la concentración crítica es menor pero está en el mismo nivel que la de la aleación 625.

De los resultados obtenidos se concluye que el acero inoxidable superaustenítico 654SMO es un material adecuado para ser empleado en los equipos limpiadores de gases. (113)

Podríamos seguir con otras muchas aplicaciones, pero no es el objetivo de este trabajo. Sólo decir que los aceros inoxidables austeníticos y dúplex están presentes en las operaciones de procesado y manipulación de comidas y bebidas, en la industria de los fertilizantes, en el transporte y almacenamiento de productos químicos, en construcción, en plataformas cercanas a la costa, en instalaciones marinas, en la industria química, ...(115, 121, 129, 132-139)

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES OBJETO DE ESTUDIO

2.1.1 COMPOSICIÓN

Se han estudiado dos aceros inoxidables de alta aleación: el acero inoxidable superdúplex de denominación estándar UNS S32760, conocido como Zeron 100 y el acero inoxidable superaustenítico UNS S31654, denominado por Avesta como 654 SMO. Sus composiciones se muestran en la tabla 16. A partir de ahora al Zeron 100 se le nombrará como “material A” y al 654 SMO se le denominará como “material B”.

MATERIAL	Cr	Ni	Mo	W	Cu	N	C	Si	Mn	S	P
<i>A</i>	25	7	3.6	0.58	0.59	0.23	0.026	0.27	0.58	0.02	0.02
<i>B</i>	24.1	22	7.1	-	0.4	0.48	0.016	-	3.4	-	-

Tabla 16. Composición química de las aleaciones utilizadas.

2.1.2 ESTADO DE RECEPCIÓN DEL MATERIAL

El material A fue recibido en forma de chapas y barras cuyas medidas se indican a continuación:

- ⇒ Chapas de 5000 x 180 mm y de 4 mm de espesor.
- ⇒ Barras cilíndricas de 13 mm de diámetro.

El material B se recibió en forma de chapas:

- ⇒ Chapas de 5000 x 180 mm y de 3 mm de espesor.

2.1.3 MICROESTRUCTURA

Del material A se cortaron dos tipos de muestras, unas cilíndricas procedentes del mecanizado de las barras y otras planas procedentes del mecanizado de las chapas y del material B sólo se utilizan muestras planas procedentes del mecanizado de las chapas.

Todas las muestras fueron desbastadas con papeles abrasivos de carburo de silicio de granulometrías: 120, 240, 320, 600 y 1200, en vía húmeda. A continuación se embutieron las muestras en una resina conductora para proceder a su posterior pulido. Este se realizó con alúmina α (de $0.3 \mu\text{m}$). Una vez pulidas se limpiaron bien con agua y jabón y posteriormente se introdujeron en un baño de ultrasonidos con acetona.

Para revelar la microestructura del material A se utilizó un reactivo de ataque coloreado, formado por una solución de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ y HCl . En contacto con la superficie metálica el $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ se descompone produciendo SO_2 , H_2 y H_2S . En aleaciones pasivadas, como los aceros inoxidable, el SO_2 despasiva la superficie, mientras que el H_2S proporciona iones sulfuro, los cuales forman una película de sulfuros sobre la superficie de la aleación al combinarse con los iones metálicos (Fe ó Ni) provenientes de la muestra. La adición de HCl a la solución de ataque permite el empleo de este reactivo en aleaciones con alto contenido en Cr . Este reactivo de ataque permite distinguir perfectamente las dos fases del material, al colorear intensamente la fase α . (141)

Se realizaron ataques con distintas concentraciones de los reactivos para encontrar la combinación más adecuada de estos, que permitiera distinguir con claridad las distintas fases que presenta este acero. Se utilizó la siguiente proporción:

→ 0.5 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ y 20 ml de HCl (al 33%) en 100 ml de disolución.

Este reactivo se prepara en el momento de utilizarse, ya que con el tiempo se deteriora. Una vez limpia la probeta y con la superficie húmeda se introduce en el reactivo de ataque hasta que se observa la superficie sin brillo. Se saca la muestra del

reactivo, se lava con agua y jabón y en el baño de ultrasonidos con acetona y se seca bien con aire caliente. Posteriormente se procede a su observación por microscopía óptica.

El material B se atacó con ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 10%. El ataque se realizó por vía electrolítica, ya que este material posee una elevada resistencia a la corrosión y mediante ataque químico es complicado revelar su microestructura. Se aplicó a la muestra una corriente de 6 V durante tiempos de 20 segundos, hasta que se observó su superficie sin brillo. Se lavó con agua y jabón y en el baño de ultrasonidos con acetona y se secó bien con aire caliente para proceder finalmente a su observación por microscopía óptica.

La observación metalográfica se realizó con un microscopio óptico, Reichert Mef 4M en campo claro, que lleva acoplada una cámara fotográfica, YASHICA Modelo 108 multiprogram de 10 mm. Las fotografías fueron hechas utilizando una película a color de 35 mm con sensibilidad 100 ASA, en el caso de las muestras atacadas con el reactivo de ataque coloreado, y con una película en blanco y negro de sensibilidad 50 ISO para la muestra del material B. El revelado e impresión del carrete de color se realizó en un laboratorio fotográfico comercial.

En las figuras 23a, 23b y 24 se muestra la microestructura del material A. La fase coloreada más intensamente es la ferrita.

La microestructura del material B se muestra en las figuras 25 (a, b, y c). La micrografía 25a se realizó con un objetivo de contraste interferencial que revela nítidamente la microestructura.

En la figura 25c se muestra la microestructura del material B observada en el microscopio electrónico de barrido a 330 X.

En el material A:

- Las chapas poseen una estructura típica de laminación, caracterizada por la presencia de granos alargados de ferrita y austenita en la dirección de laminación. En la ferrita (amarilla) se observa una subestructura de pequeños granos equiaxiales.

- En las barras se observa la microestructura en la sección transversal de las mismas. Se aprecia la matriz de ferrita (oscura) y granos equiaxiales de austenita (claro). Se caracteriza por un tamaño de grano muy pequeño.

Como se observa en las figuras 25a, 25b y 25c, el material B presenta una microestructura monofásica policristalina con granos equiaxiales de austenita y maclas de recocido.

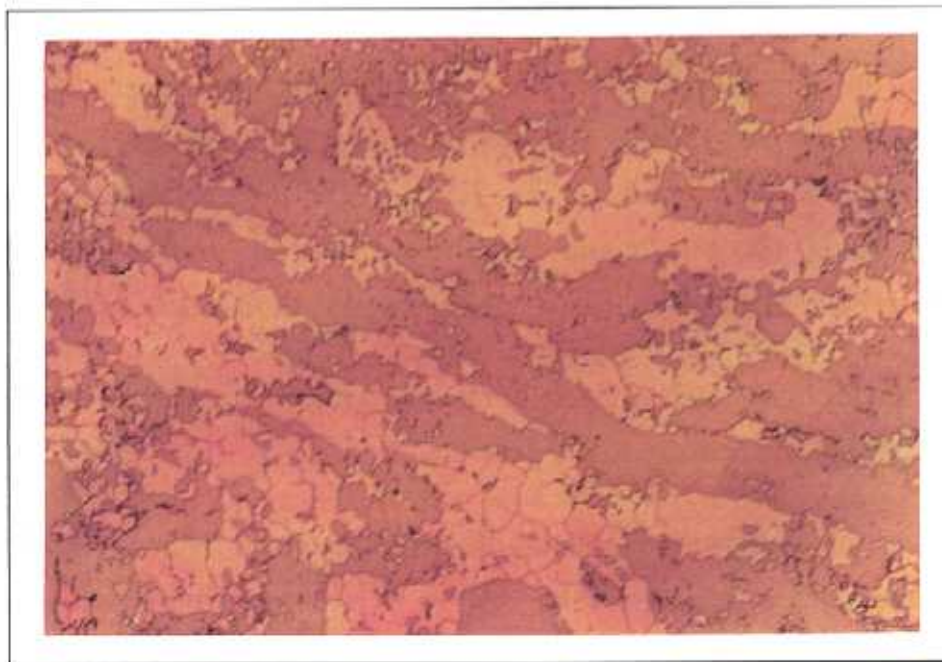


Figura 23 a. Microestructura de laminación del material A. (188 X)

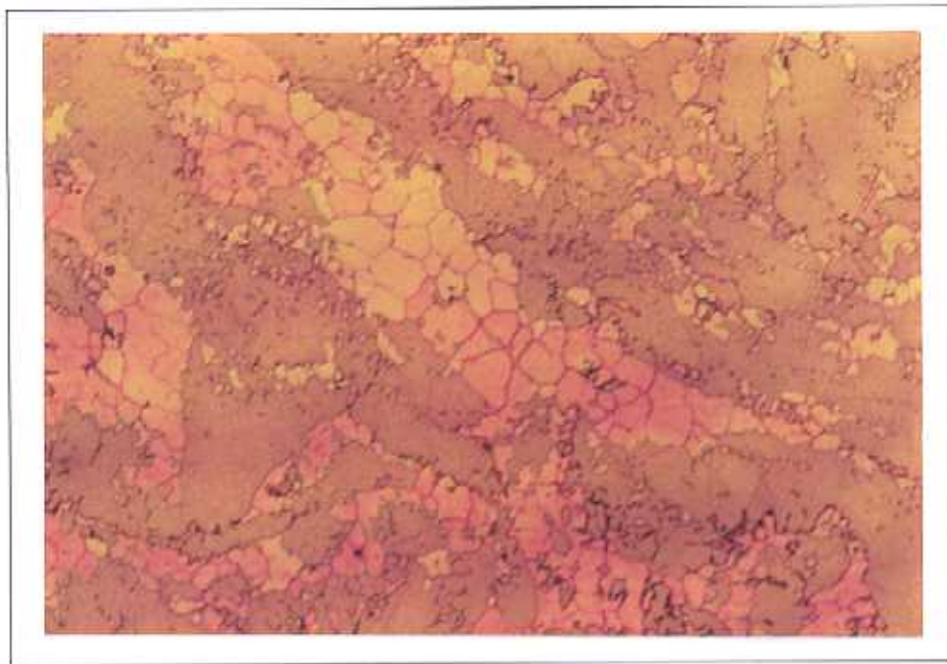


Figura 23 b. Microestructura de laminación del material A. (188 X)

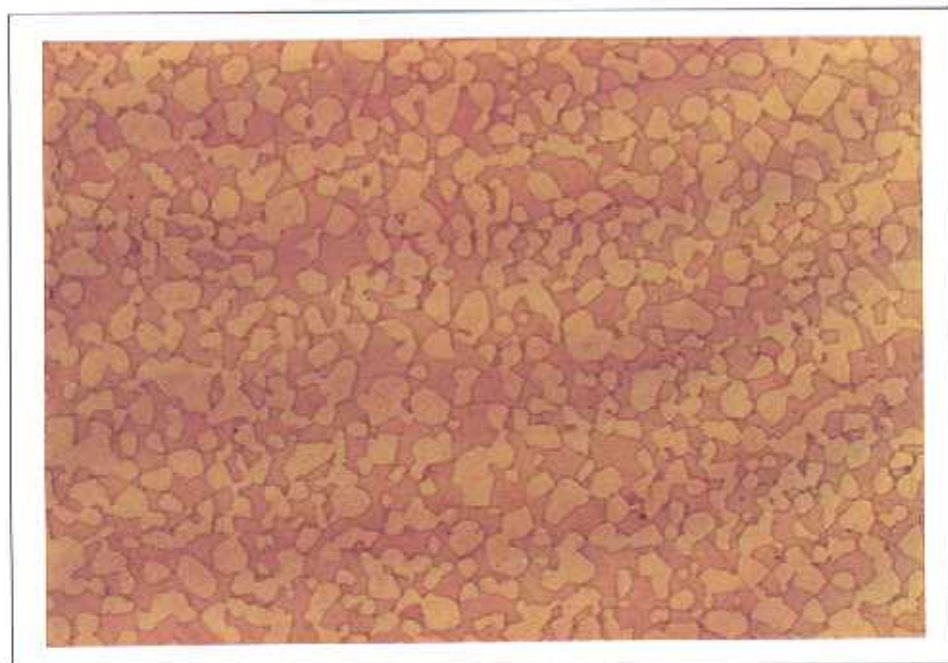


Figura 24. Microestructura de la sección transversal de una barra de material A.
(1000 X)

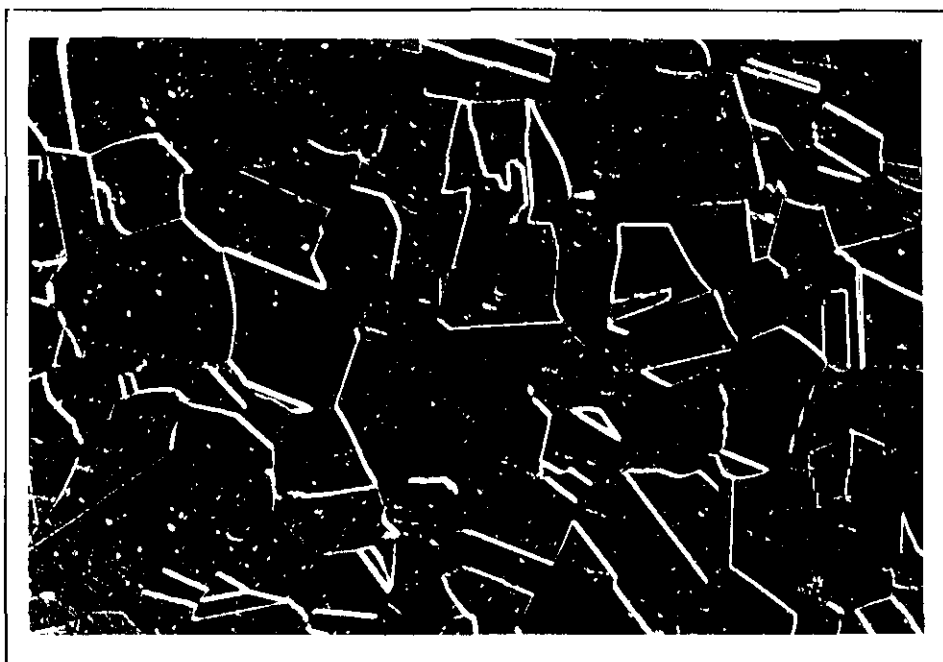


Figura 25a. Microestructura de laminación del material B. (188X)

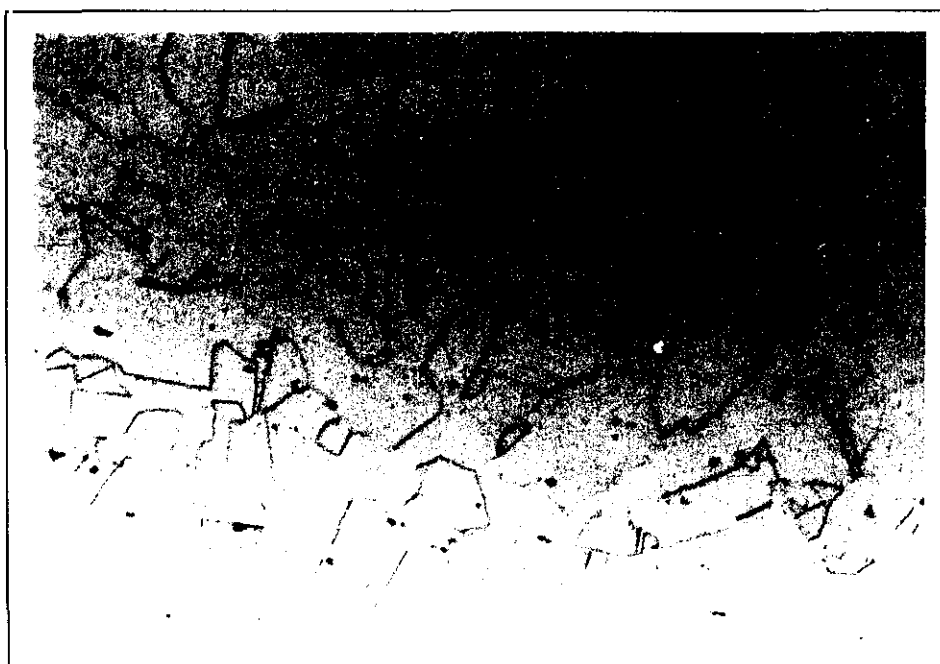


Figura 25b. Microestructura de laminación del material B. (188X)

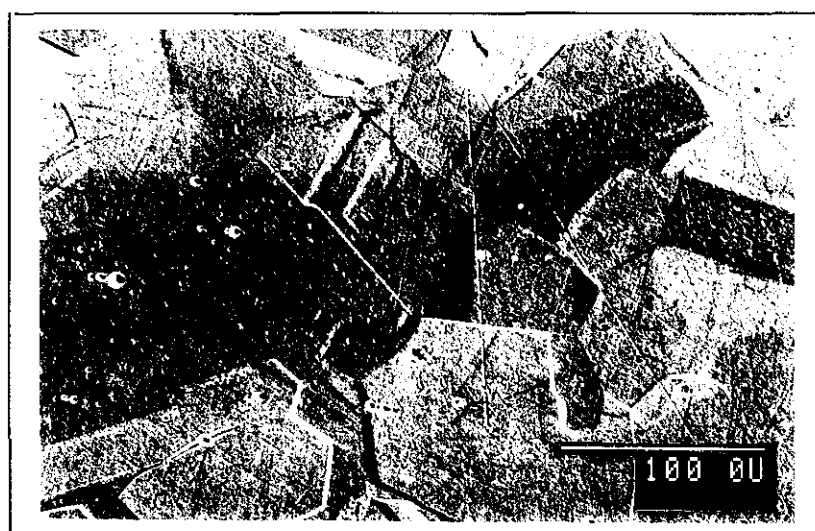


Figura 25c. Microestructura de laminación del material B.

2.2 DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN

2.2.1 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Se han realizado curvas de polarización cíclica en disoluciones acuosas con diferentes concentraciones de iones agresivos (cloruros y mezclas de cloruros y fluoruros) a diferentes pH y a distintas temperaturas, con el fin de estudiar la resistencia a la corrosión por picadura y resquejio de los materiales A y B.

– DISOLUCIONES DE CLORUROS

En la tabla 17 se muestran las diferentes concentraciones en Cl^- y pH que se han utilizado para los ensayos en soluciones de cloruros. Las disoluciones se prepararon con NaCl y agua destilada. Se midió el pH de las disoluciones con un micro pH 2001 Crison. Para conseguir los valores de pH que previamente se habían establecido para cada concentración de Cl^- se utilizó H_2SO_4 ó NaOH según el caso.

CONCENTRACIÓN DE CLORUROS (ppm)				
pH	200	400	600	6000
2	0.2 g/l de NaCl Ajuste de pH con H_2SO_4 al 10%	0.4 g/l de NaCl Ajuste de pH con H_2SO_4 al 10%	0.6 g/l de NaCl Ajuste de pH con H_2SO_4 al 10%	6 g/l de NaCl Ajuste de pH con H_2SO_4 al 10%
3.5	0.2 g/l de NaCl Ajuste de pH con H_2SO_4 al 4%	0.4 g/l de NaCl Ajuste de pH con H_2SO_4 al 4%	0.6 g/l de NaCl Ajuste de pH con H_2SO_4 al 4%	6 g/l de NaCl Ajuste de pH con H_2SO_4 al 4%
6.5	0.2 g/l de NaCl Ajuste de pH con NaOH	0.4 g/l de NaCl Ajuste de pH con NaOH	0.6 g/l de NaCl Ajuste de pH con NaOH	6 g/l de NaCl Ajuste de pH con NaOH

Tabla 17. Disoluciones de los ensayos con cloruros.

– **DISOLUCIONES DE CLORUROS Y FLUORUROS**

Las disoluciones que contienen iones cloruro e iones fluoruro se preparan con NaCl, NaF y agua destilada a las diferentes concentraciones y a los valores de pH que aparecen en la tabla 18. El valor deseado de pH se ajustó de igual manera que en las disoluciones anteriores.

CONCENTRACIÓN DE CLORUROS + FLUORUROS (ppm)				
pH	200 + 200	400 + 400	600 + 600	6000 + 6000
2	0.2 g/l de NaCl 0.2 g/l de NaF Ajuste de pH con H ₂ SO ₄ al 10%	0.4 g/l de NaCl 0.4 g/l de NaF Ajuste de pH con H ₂ SO ₄ al 10%	0.6 g/l de NaCl 0.6 g/l de NaF Ajuste de pH con H ₂ SO ₄ al 40%	6 g/l de NaCl 6 g/l de NaF Ajuste de pH con H ₂ SO ₄ concentrado
3.5	0.2 g/l de NaCl 0.2 g/l de NaF Ajuste de pH con H ₂ SO ₄ al 4%	0.4 g/l de NaCl 0.4 g/l de NaF Ajuste de pH con H ₂ SO ₄ al 4%	0.6 g/l de NaCl 0.6 g/l de NaF Ajuste de pH con H ₂ SO ₄ al 40%	6 g/l de NaCl 6 g/l de NaF Ajuste de pH con H ₂ SO ₄ al 40%
6.5	0.2 g/l de NaCl 0.2 g/l de NaF Ajuste de pH con NaOH	0.4 g/l de NaCl 0.4 g/l de NaF Ajuste de pH con NaOH	0.6 g/l de NaCl 0.6 g/l de NaF Ajuste de pH con NaOH	6 g/l de NaCl 6 g/l de NaF Ajuste de pH con H ₂ SO ₄ muy diluido

Tabla 18. Disoluciones de los ensayos con mezclas Cl⁻ + F⁻.

– **PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE ENSAYO**

Para la realización de los ensayos electroquímicos se han utilizado:

- Probetas planas de 30 x 15 mm y 3 mm de espesor del material A y del material B.
- Probetas cilíndricas de 12 mm de diámetro y 50 mm de altura del material A.

Las probetas planas, después de cortadas y rectificadas, se desbastaron por todas sus caras con papeles abrasivos de carburo de silicio de granulometrías 80, 120, 240, 320 y 600 en medio acuoso.

Después de cortar las probetas cilíndricas, se desbastaron sus bases con papeles abrasivos de carburo de silicio de granulometrías 120, 240, 320 y 600. La superficie cilíndrica se desbastó con papel abrasivo de carburo de silicio de granulometría 600 actuando perpendicularmente a la dirección de su generatriz y con cuidado de no generar zonas planas por un desbaste excesivo.

Por último se limpiaron con agua y jabón, con el fin de eliminar cualquier resto de suciedad, y a continuación se introdujeron en un baño de ultrasonidos con acetona, para finalmente secarlas con aire caliente.

– CELDA ELECTROQUÍMICA

La celda electroquímica utilizada se muestra en la figura 26. Consta de tres electrodos, electrodo de referencia, de trabajo y contraelectrodo que se describen a continuación.

- **Electrodo de referencia:** calomelanos saturado (ECS). Todos los potenciales medidos están referidos a este electrodo. En los ensayos realizados en disoluciones a diferentes concentraciones de cloruros, el puente salino donde se coloca el electrodo de referencia es de vidrio y una membrana semipermeable actúa de interfase entre la disolución agresiva y la disolución del puente salino (KCl saturado), como podemos observar en la figura 26a. El puente salino utilizado en los ensayos en disoluciones con mezclas cloruro-fluoruro (figura 26b) es similar al anterior, pero el vástago que se introduce en la disolución es de plástico, ya que en presencia de fluoruros no es posible utilizar material de vidrio.
- **Contraelectrodo:** Platino. Consta de un hilo de platino al que se le ha enrollado otro hilo de Ni-Cr en uno de sus extremos. Todo ello va alojado en el interior de una varilla. Dicha varilla es de plástico cuando se ensaya en disoluciones de cloruro-fluoruro y de vidrio en las disoluciones de cloruros.

- **Electrodo de trabajo:** es el material que queremos estudiar, al que se le ha unido un hilo de Ni-Cr mediante soldadura por chispa para facilitar el contacto eléctrico. En los ensayos realizados con el material A se utiliza una probeta rectangular en el ensayo de picadura y una probeta cilíndrica en el ensayo de resquicio, en la que se coloca un o-ring de diámetro interior igual al de la probeta para simular al resquicio, como podemos ver en la figura 27. En los ensayos de picadura y resquicio con el material B se han utilizado probetas rectangulares, que se muestran en la figura 28. El resquicio en este caso se simula con dos gomas elásticas colocadas a 1 cm del extremo inferior de la probeta.

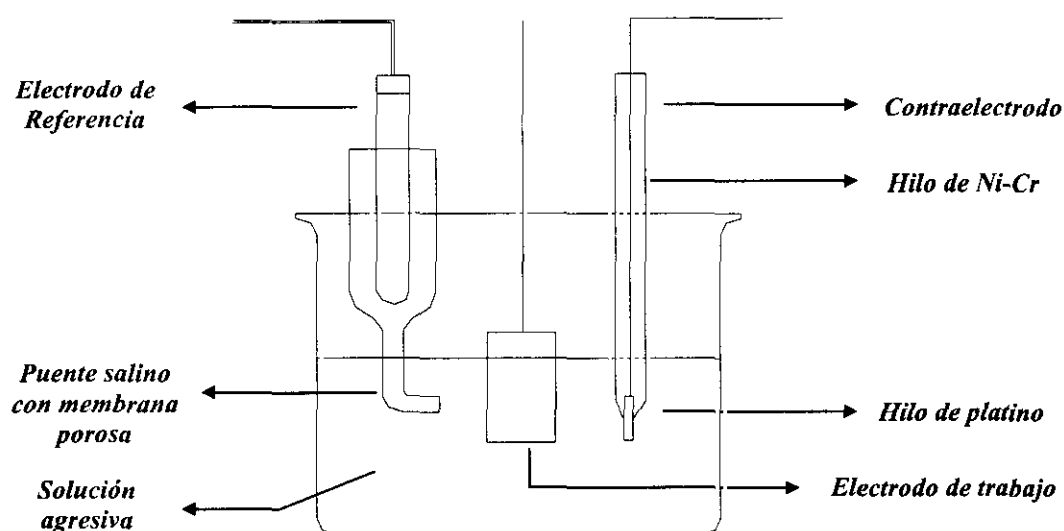


Figura 26a. Representación esquemática de la celda electroquímica empleada en los ensayos en disoluciones de cloruros.

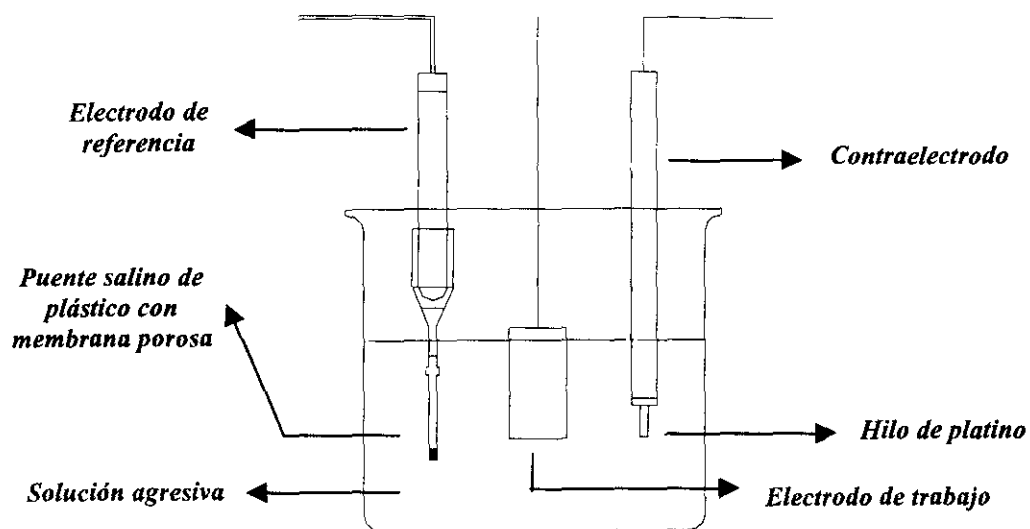


Figura 26b. Representación esquemática de la celda electroquímica empleada en los ensayos en disoluciones de cloruros-fluoruros.

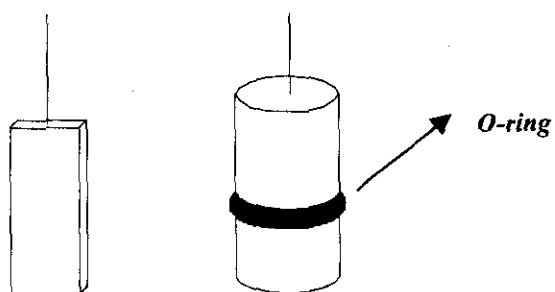


Figura 27. Probetas de material A ensayadas.

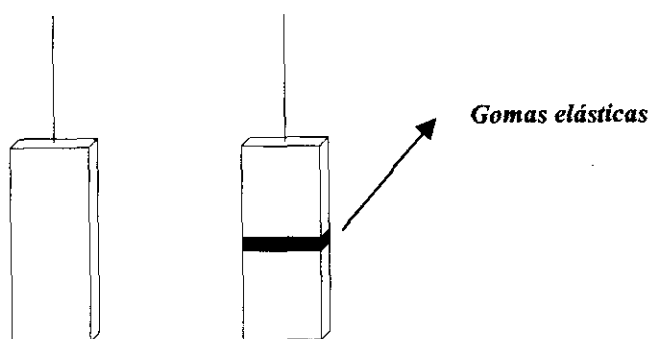


Figura 28. Probetas de material B ensayadas.

– ENSAYO DE POLARIZACIÓN CÍCLICA

– *DISOLUCIONES DE CLORURO*

Se realizó el montaje de los electrodos tal como se muestra en la figura 26a. El electrodo de trabajo se sumerge parcialmente en la solución de ensayo, unos 20 mm aproximadamente, de forma que el área de la probeta expuesta a la solución agresiva es de 76.5 mm^2 en el caso de las probetas planas y de 95 mm^2 para la probeta cilíndrica. Las soluciones de ensayo se calientan en un vaso de precipitados de vidrio mediante una placa calefactora Selecta Combimax, que lleva conectado un termómetro y un termostato para mantener la temperatura deseada.

Antes de comenzar el ensayo de polarización, la muestra se mantiene durante unos 15 minutos a la temperatura de ensayo para que alcance el estado estacionario, caracterizado por el registro de un potencial constante al comienzo de la medida.

Las medidas se llevan a cabo con un potenciostato-galvanostato EG&G PAR modelo 273A. Los ensayos se realizan con una velocidad de barrido de 1 mV/s desde -100 a 1200 mV respecto al potencial de corrosión. Al llegar a este valor el potencial disminuye hasta alcanzar el potencial de corrosión. Se registran los valores de potencial frente al logaritmo de la densidad de corriente, obteniéndose las curvas de polarización cíclica mediante un programa informático que lleva acoplado el potenciostato.

Al acabar el ensayo, la probeta se limpia de nuevo con agua y jabón, se introduce en el baño de ultrasonidos en acetona y posteriormente se seca con aire caliente. Finalmente se observa al microscopio óptico para comprobar si se ha producido ataque localizado.

Para cada concentración y pH estudiados se realizaron ensayos de polarización cíclicos de picadura y resquicio a diversas temperaturas. Para el primer ensayo se elige una temperatura, si se observa que se produce corrosión localizada se realiza un nuevo ensayo a una temperatura inferior.

Si por el contrario a esa temperatura la muestra no sufre corrosión localizada se aumenta la temperatura, con objeto de calcular la Temperatura Crítica de Picadura (TCP) y la Temperatura Crítica de Resquicio (TCR).

En el ensayo de polarización cíclica de picadura se busca la TCP, definida como la mínima temperatura a la cual se produce ataque por picadura, mientras que en los ensayos de polarización cíclica de resquicio se busca la TCR, temperatura mínima a la cual se produce ataque por resquicio. En todos los ensayos la temperatura se aumenta o disminuye de 5 en 5 K.

– *DISOLUCIONES DE CLORUROS-FLUORUROS*

El montaje de la celda se realizó tal y como se muestra en la figura 26b. Para calentar las disoluciones se empleó un baño termostático de agua, donde se introduce el vaso de plástico que contiene la disolución agresiva. El ensayo de polarización cíclica se realizó como se comentó anteriormente para las disoluciones de cloruro. Como en estos ensayos a temperatura ambiente ya se produce corrosión localizada, no se continuó disminuyendo la temperatura, con objeto de calcular las temperaturas críticas, sino simplemente se realizaron ensayos a varias temperaturas a partir de la temperatura ambiente, con el fin de observar como varían los potenciales de picadura, resquicio y repasivación con la temperatura.

A continuación se muestran dos curvas de polarización cíclica: en la figura 29 podemos ver una curva típica donde no se produce ataque localizado. Se observa como la rama descendente, señalada por la flecha, vuelve por la izquierda y por encima de la rama ascendente.

En la figura 30, por el contrario se muestra una curva de polarización cíclica donde se observa que se produce un bucle de histéresis, que nos indica la presencia de ataque localizado (la rama de descendente vuelve por debajo y a la derecha de la rama ascendente). En la curva de polarización cíclica se pueden distinguir las siguientes zonas:

- 1 → Zona de inmunidad
- 2 → Zona de crecimiento de las picaduras
- 3 → Zona de formación de nuevas picaduras

A partir de la figura 30 se puede calcular:

- El potencial crítico de picadura (E_{picad}), definido como el potencial por encima del cual se inicia la formación de picaduras. Es el potencial donde cambia la pendiente de la curva bruscamente.
- El potencial de repasivación (E_r), límite por debajo del cual el metal permanece pasivo. Es el potencial donde se cruzan la curva de subida y de bajada.

En los ensayos de polarización cíclica de resquicio obtendremos curvas semejantes en las que podremos calcular:

- El potencial crítico de resquicio (E_{resq}), por encima del cual se produce el ataque por resquicio.
- El potencial de repasivación (E_r), por debajo del cual la muestra no sufre ataque localizado.

– **EXAMEN DE LAS PROBETAS**

La observación del ataque localizado en las probetas ensayadas se realizó con un microscopio óptico, Reichert Mef 4M. Todas las muestras se observaron y fotografiaron a diferentes aumentos.

El estudio se completó con microscopía electrónica de barrido, SEM, empleando un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-35C, donde se observó con mayor detalle el fenómeno de corrosión localizada.

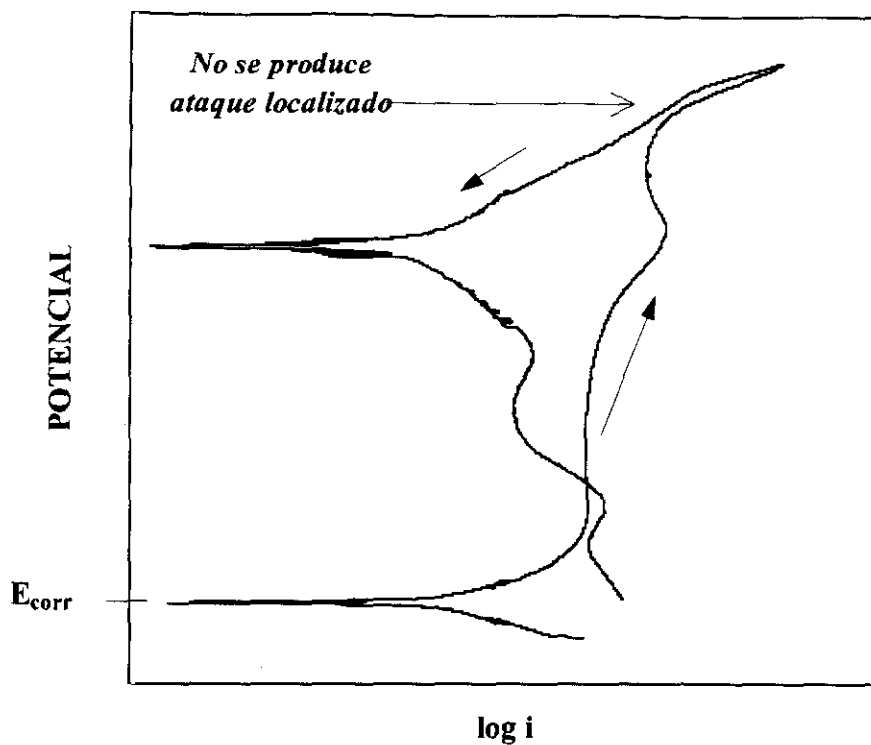


Figura 29. Curva de polarización cíclica de picadura.

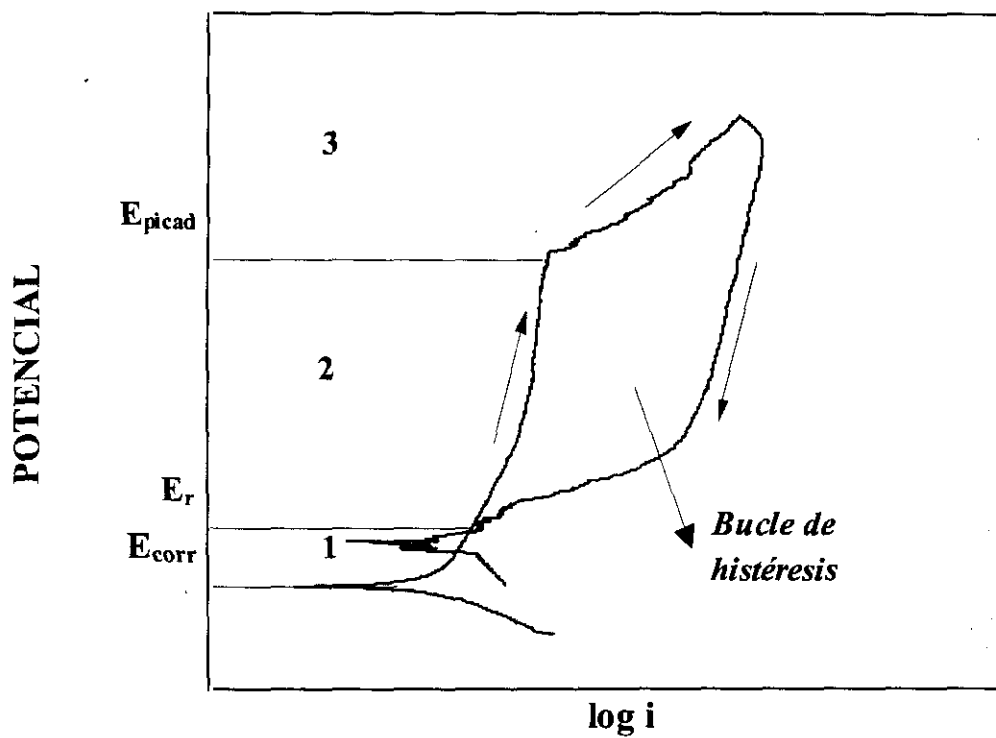


Figura 30. Curva de polarización cíclica de picadura.

2.2.2 ENSAYOS DE INMERSIÓN

2.2.2.1 ENSAYO NORMALIZADO

Se realizaron ensayos de corrosión por inmersión según la norma ASTM G48 (método A), con objeto de determinar la resistencia a la corrosión por picadura de los materiales A y B..

– *SOLUCIÓN*

La solución de ensayo se preparó disolviendo 100 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 900 ml de agua destilada. Se filtró mediante un filtro de lana de vidrio con objeto de retirar las partículas insolubles que pudieran quedar en la solución.

– *PROBETAS*

Para los ensayos se utilizaron probetas rectangulares de 30 x 15 mm y 3 mm de espesor. Se desbastaron todas las caras con papel abrasivo de carburo de silicio de granulometría 120 en vía húmeda. A continuación se lavaron con agua y jabón y se colocaron en un baño de ultrasonidos en acetona. Finalmente se secaron con aire caliente.

– *PROCEDIMIENTO*

La probeta es pesada, previamente a la realización del ensayo, con una balanza de 0.0001 g de precisión.

La norma nos recomienda un volumen de 600 ml de solución de ensayo para una probeta de dimensiones estándar (25 x 50 mm). Si la probeta utilizada en el ensayo es de mayores dimensiones se debe añadir a la solución un volumen de 20 ml/cm² de área superficial. Como nuestras probetas son de menores dimensiones a la estándar se utilizó un volumen de 550 ml de solución.

Se calentó la solución en un vaso de precipitados. El ensayo se realizó a 323 K (50°C). Una vez alcanzada la temperatura, se colocó la probeta en un soporte de vidrio, como se muestra en la figura 30, y se sumerge en la solución de ensayo, manteniéndola durante 72 horas.

Una vez finalizado el ensayo, se recoge la probeta, se lava con agua y jabón primero y con acetona en un baño de ultrasonidos después. Se seca con aire caliente para nuevamente pesarla con una precisión de 0.0001 g. En el caso de producirse pérdida de peso, esta se refiere en g/m^2 .

Si no se ha producido ataque por picadura continuamos, se repite el ensayo aumentando 5 K la temperatura, con objeto de calcular la Temperatura Crítica de Picadura (TCP) en FeCl_3 al 6 %.

– EXAMEN DE LA PROBETA

Se realizó un examen de la muestra con una lupa a bajos aumentos (20X) para comprobar si se ha producido ataque por picadura. En el caso de observar picaduras, estas se fotografian.

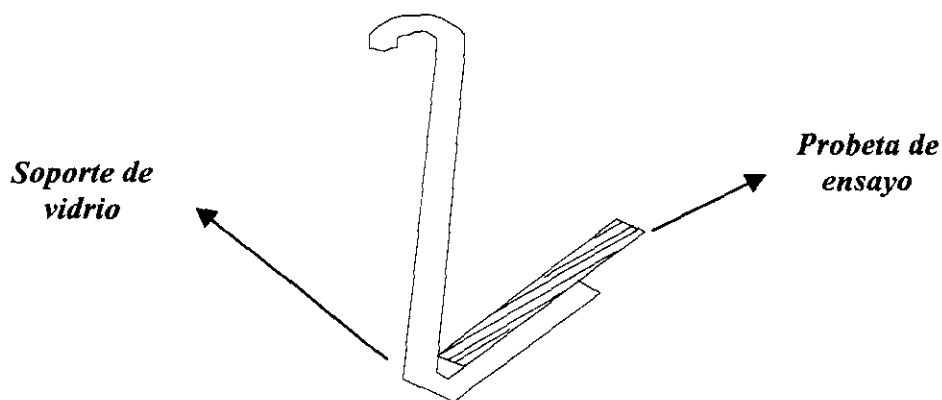


Figura 30. Soporte para mantener la probeta en la solución de ensayo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 MATERIAL A

3.1.1 ENSAYOS DE PICADURA

3.1.1.1 ENSAYO NORMALIZADO

Como se describió en el apartado 2.2.2.1, el ensayo normalizado fue realizado a diferentes temperaturas, con objeto de calcular la TCP del material A en el medio agresivo que señala la norma. En la tabla 19 se presentan los resultados obtenidos en dicho ensayo.

Temperatura (K)	M ₁ (g)	M ₂ (g)	$\Delta M \times 10^4$ (g)	Área de la probeta (cm ²)	$\Delta M/\text{área} \times 10^5$ (g/cm ²)
323	10.2219	10.2219	0	11.70	0
328	10.4312	10.4312	0	11.80	0
333	10.4811	10.4808	3	11.80	2.54
338	10.2535	10.2531	4	11.80	3.39
343	10.3624	10.3614	10	11.76	8.5
348	10.2891	10.2826	65	11.80	55.1

Tabla 19. Resultados del ensayo normalizado.

En el intervalo de temperaturas de 323-338 K se observa como la pérdida de masa de la probeta es nula o muy pequeña, estando dentro del error de precisión de la balanza. En estas probetas no se apreció ataque por picadura, después de examinarlas en el microscopio óptico. Al aumentar la temperatura a 343 K (70°C) se observan en la probeta numerosas picaduras de pequeño tamaño (0.16 mm de diámetro promedio).

A 348 K (75°C) aumenta la pérdida de masa del material respecto a las anteriores temperaturas, observándose además la presencia de ataque selectivo en placas sobre la superficie de la probeta.

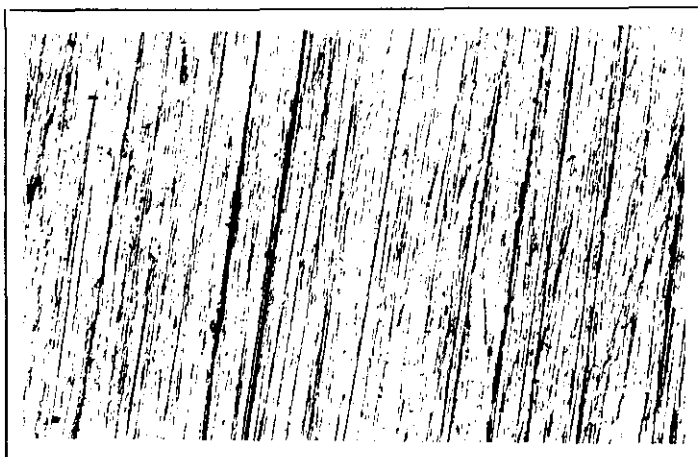
Se puede establecer que la temperatura crítica de picadura para el material A es de 343 K, siendo esta temperatura la mínima a la cual se produce ataque por picadura en el medio ensayado. La temperatura obtenida es elevada si tenemos en cuenta la agresividad de la solución (es a la vez ácida y oxidante) y no se asemeja mucho a los medios agresivos habituales de la industria, sin embargo es muy utilizada para clasificar a los diferentes materiales según su resistencia a la corrosión por picadura.

El aspecto que muestra la superficie de las probetas ensayadas a 323, 333, 343 y 348 K, durante 72 horas en FeCl_3 al 6% se muestran a continuación, en las figuras 31-34. Todas las microfotografías han sido realizadas a 100X.

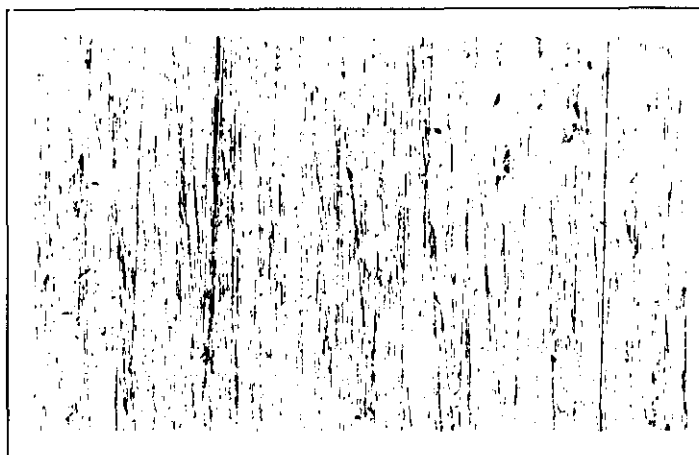
En las figuras 31 y 32 se muestran las imágenes de las probetas ensayadas a 323 y 333 K respectivamente, en las cuales no se observó la presencia de picaduras.

A 343 K aparecen numerosas picaduras en la superficie de las probetas, todas ellas de pequeño tamaño, como se puede observar en la figura 33. El ensayo se realiza a un valor de temperatura mínima (TCP) donde comienza la nucleación de las picaduras y por ello estas son numerosas, pero de pequeño tamaño.

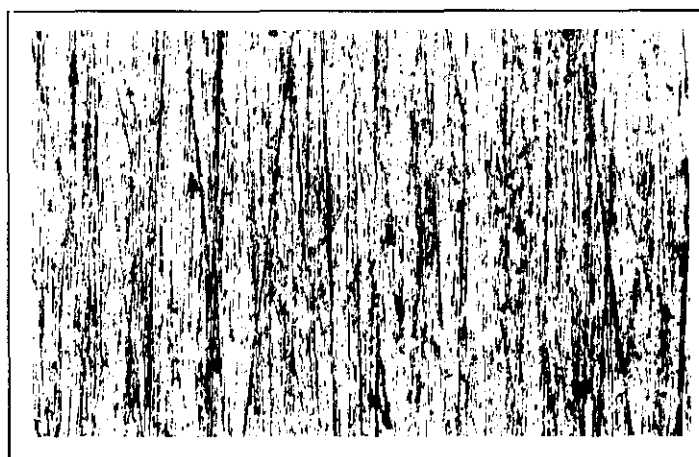
Al aumentar la temperatura hasta 348 K, la probeta presenta picaduras visibles a simple vista. Comparando con la temperatura anterior, 343 K, se observa que las picaduras son más numerosas y de mayor tamaño, como puede apreciarse en la figura 34. A esta temperatura, superior a la TCP, las picaduras además de nuclearse tienen tiempo de crecer y por ello son de mayor tamaño que las que aparecen cuando nos encontramos a la TCP.

**Figura 31.**

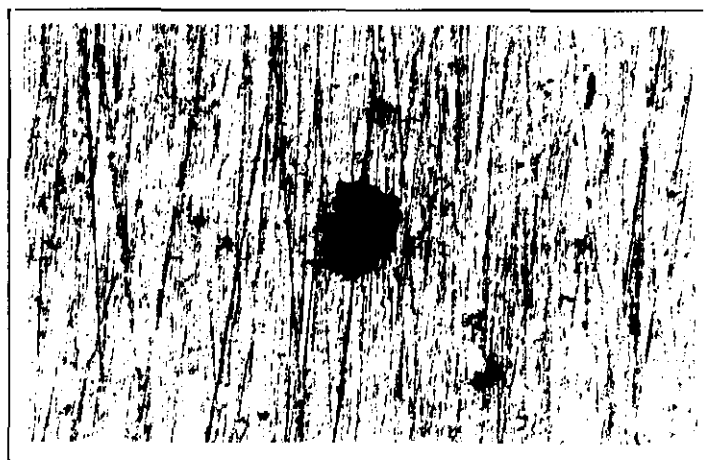
Probeta sometida a FeCl_3 al 6% durante 72 horas a 323 K (50°C). 100X.

**Figura 32.**

Probeta sometida a FeCl_3 al 6% durante 72 horas a 333 K (60°C). 100X.

**Figura 33.**

Probeta sometida a FeCl_3 al 6% durante 72 horas a 343 K (70°C). 100X.

**Figura 34.**

Probeta sometida a FeCl_3 al 6 % durante 72 horas a 348 K (75°C). 100X.

3.1.1.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

3.1.1.2.1 DISOLUCIONES DE CLORUROS

A partir de las curvas de polarización cíclica realizadas a 200, 400, 600 y 6000 ppm de cloruros a los pH 2, 3.5 y 6.5 se calcularon el potencial de picadura, el potencial de repasivación y el potencial de corrosión a diferentes temperaturas. Asimismo se calcularon las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión.

A) TEMPERATURA CRÍTICA DE PICADURA

A cada concentración de cloruro y pH se buscó la temperatura crítica de picadura (TCP). La máxima temperatura ensayada en este medio fue 363 K (90°C). Temperaturas superiores a esta no fueron ensayadas ya que se produce el comienzo de la ebullición de la solución.

En la tabla 20, se muestran los valores de temperatura crítica de picadura (TCP), el potencial de picadura y el potencial de repasivación para los diferentes medios ensayados. E_{picad} representa el límite por encima del cual comienza la formación de picaduras, mientras que E_r se refiere al límite por debajo del cual el metal permanece pasivo, marcando el límite entre la pasividad estable e inestable.

Potenciales intermedios entre E_{picad} y E_r no permiten la formación de nuevas picaduras, pero sí el crecimiento de las ya existentes. En general, se observa que la temperatura crítica de picadura disminuye al aumentar la concentración de Cl^- y el pH.

TCP (K)	Cl^- (ppm)	pH	E_{picad} (V)	E_r (V)
*	200	2	-	-
358	200	3.5	0.61	0.41
353	200	6.5	0.7	0.51
363	400	2	0.82	0.82
348	400	3.5	1.1	1.04
343	400	6.5	0.93	0.93
358	600	2	0.75	0.71
343	600	3.5	1.14	1.14
338	600	6.5	1.22	1.22
348	6000	2	0.82	0.82
313	6000	3.5	1.2	1.05
303	6000	6.5	1.15	1.15

(*) No se produce picadura

Tabla 20. Valores de temperatura crítica de picadura (TCP), potencial de picadura y potencial de repasivación.

B) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL pH

Para estudiar la influencia de la temperatura y del pH en la resistencia a la corrosión por picadura del material A se realizaron para cada concentración de cloruro ensayadas las siguientes representaciones gráficas: Potencial de picadura, potencial de repasivación, diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura.

B.1 200 ppm de Cl^-

A esta concentración de cloruros y para pH 2 no se produce ataque por picadura a ninguna de las temperaturas ensayadas (la máxima temperatura que se alcanzó fue de 363 K). Por ello en las gráficas que se presentan a continuación no aparece ningún valor para el pH 2.

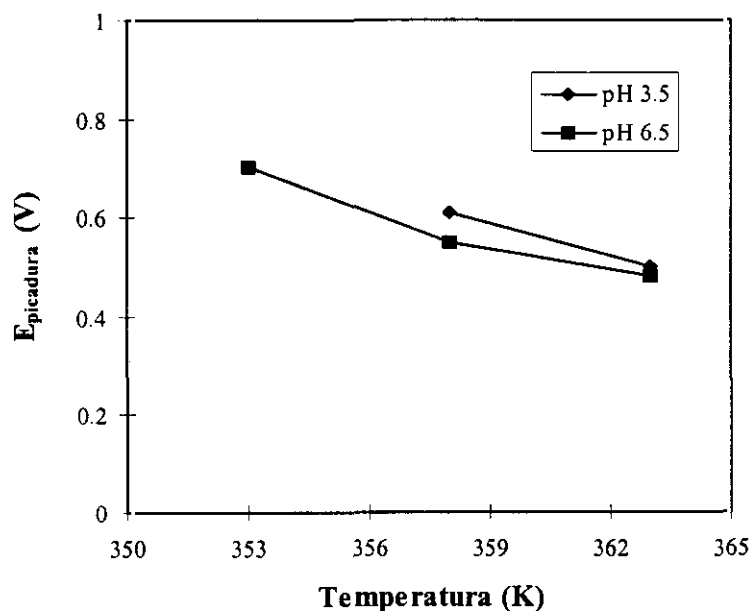


Figura 35. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

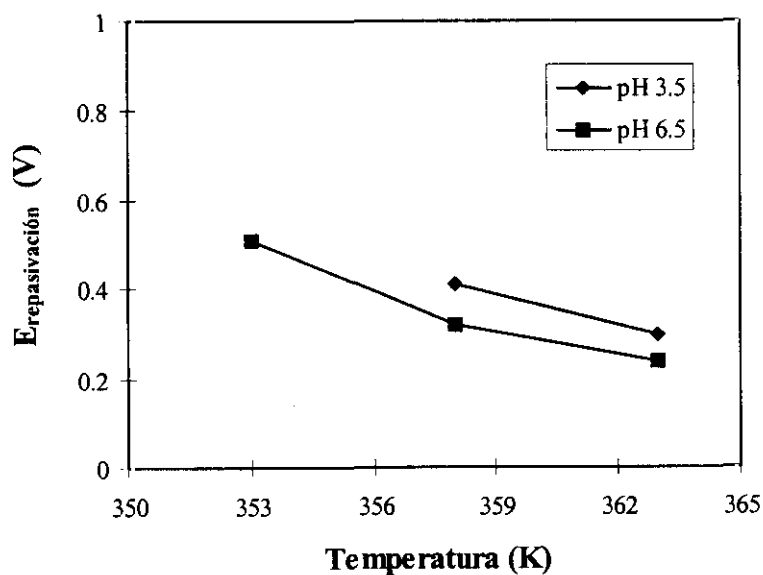


Figura 36. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

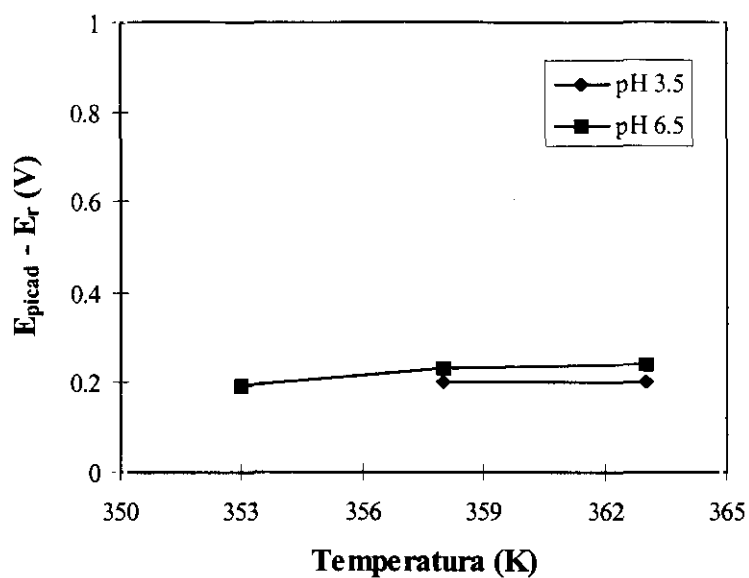


Figura 37. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

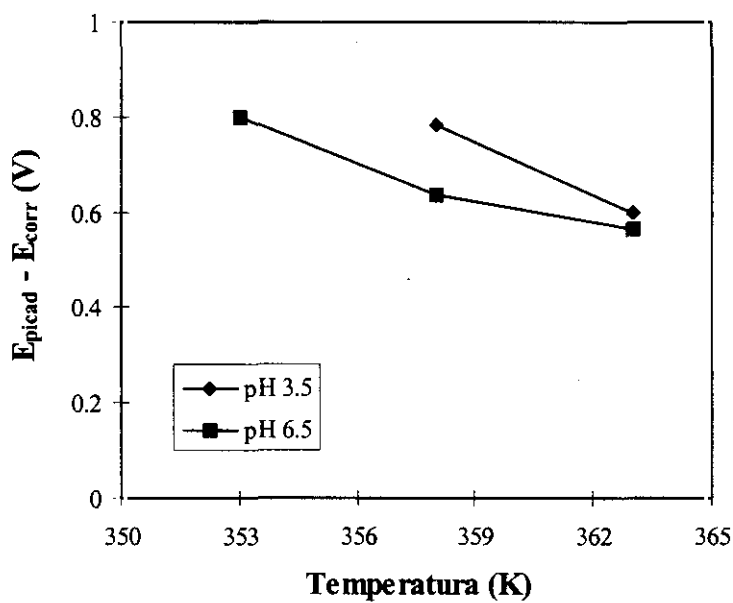


Figura 38. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

En la figura 35 se muestra la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a pH 3.5 y 6.5. Se observa que el potencial de picadura tiende hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura, siendo para una misma temperatura, el potencial de picadura inferior cuanto mayor es el pH.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los dos pH se representa en la figura 36. Se observa como el potencial de repasivación varía con la temperatura de manera similar al potencial de picadura, acercándose a valores más negativos conforme la temperatura de la solución ensayada aumenta. En estas condiciones se puede afirmar que la capacidad de repasivación del material disminuye al aumentar la temperatura.

La diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura se muestra en la figura 37. Esta diferencia normalmente aumenta con la temperatura. A bajas temperaturas las diferencias son muy pequeñas, el potencial de picadura y de repasivación están cercanos, el material a pesar de picarse se repasiva fácilmente. Conforme aumenta la temperatura estas diferencias van haciéndose mayores; el potencial de repasivación disminuye más bruscamente que el potencial de picadura, el material no es capaz de repasivarse y las picaduras nucleadas siguen creciendo.

En la figura 38 se representa la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura para los valores de pH de 3.5 y 6.5. Se observa como la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuye al aumentar la temperatura. Para un valor de temperatura constante, la diferencia disminuye al aumentar el pH del medio. Se puede decir que la tendencia a la nucleación de las picaduras aumenta tanto al elevar la temperatura como al hacerlo el valor de pH.

B.2 400 ppm de Cl^-

Se presentan a continuación las gráficas realizadas a 400 ppm de cloruros, a diferentes valores de pH y temperatura, con objeto de estudiar la influencia de la temperatura y el pH sobre los diferentes parámetros característicos de la corrosión por picadura.

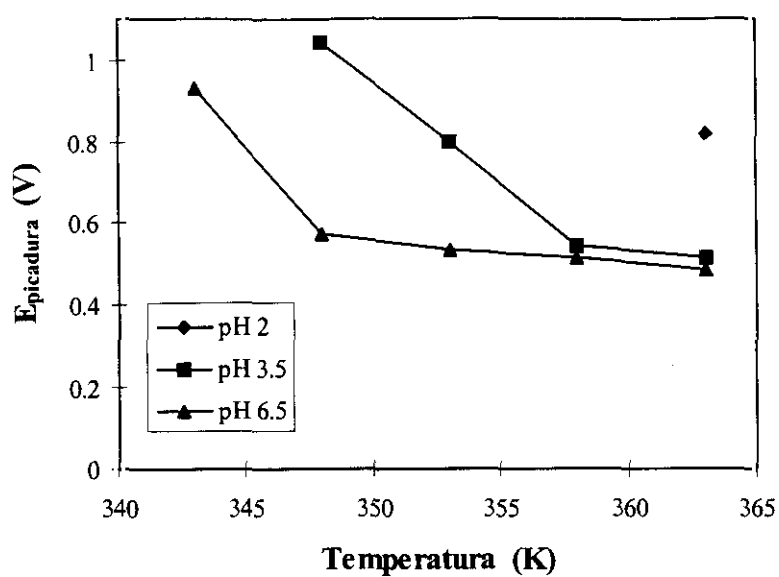


Figura 39. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

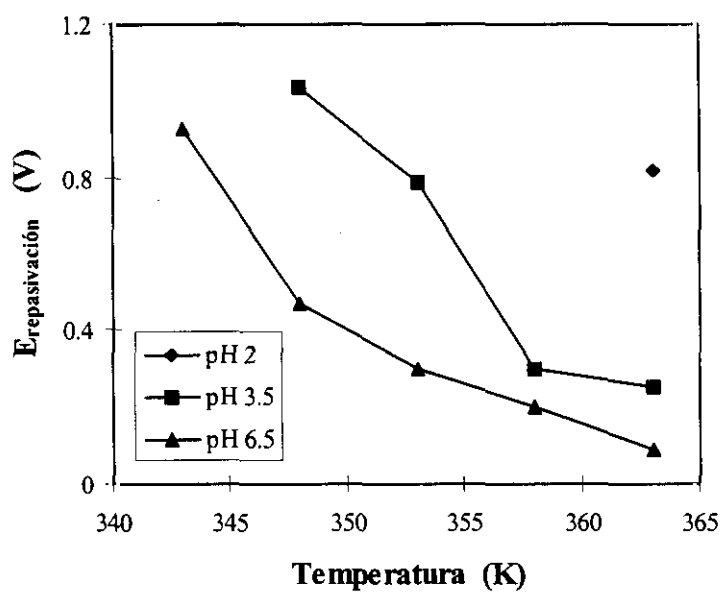


Figura 40. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

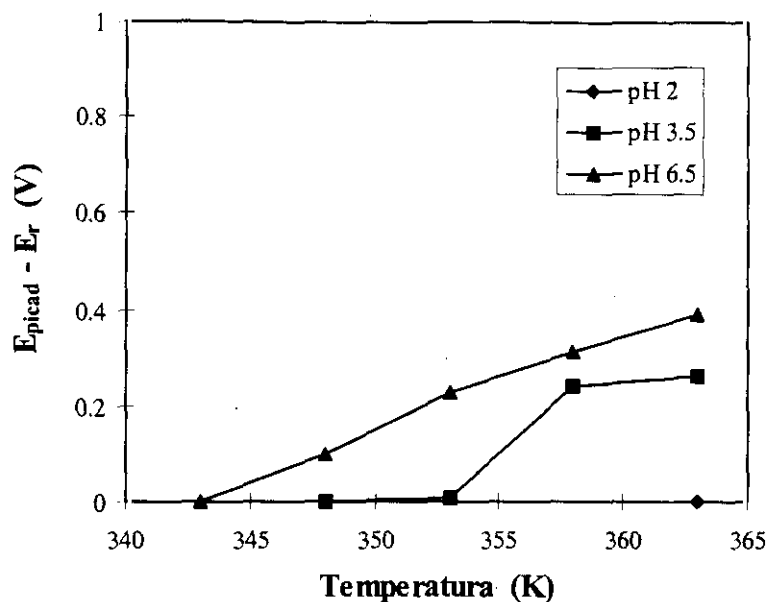


Figura 41. Diferencia entre el potencial de resqueio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

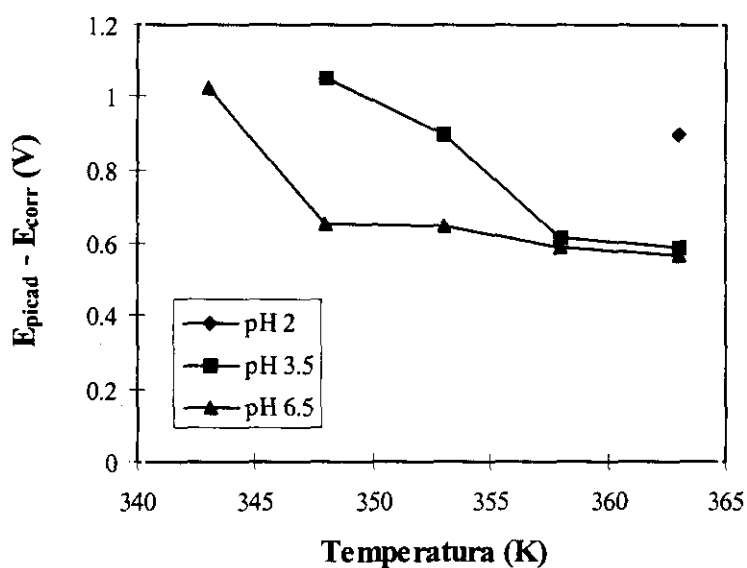


Figura 42. Diferencia entre el potencial de resqueio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

La variación del potencial de picadura en función de la temperatura para la concentración de 400 ppm de Cl^- a pH 2, 3.5 y 6.5 se muestra en la figura 39. Se puede observar como el potencial de picadura disminuye linealmente a medida que aumenta la temperatura. Respecto al pH, se observa que para una misma temperatura el potencial de picadura es inferior cuanto mayor es el pH.

En la figura 42 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes pH, se observa la tendencia del potencial a evolucionar hacia valores más activos conforme aumenta la temperatura. Respecto a los datos suministrados en la figura 40, la capacidad de repasivación del material A disminuye al aumentar la temperatura.

Al representar en la figura 41, como varía la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes valores de pH se puede observar que conforme aumenta la temperatura las diferencias entre estos dos valores son mayores, lo cual significa que la zona de picaduras es más ancha, las picaduras formadas siguen creciendo y el material en esta zona no es capaz de repasivarse. También se puede observar que las diferencias entre el potencial de picadura y repasivación aumentan al hacerlo el pH de las soluciones agresivas.

En la figura 42 se muestra la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura para los tres valores de pH ensayados para una concentración de 400 ppm de Cl^- . Cuando aumenta la temperatura se observa una disminución de la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$; para un valor constante de temperatura, conforme el pH va aumentando la diferencia se hace menor. La tendencia a la nucleación de las picaduras aumenta conforme la temperatura y el pH del medio también aumentan.

B.3 600 ppm de Cl^-

En la figura 43 se representa la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a diferentes pH para una concentración de 600 ppm de Cl^- . Al igual que en los casos anteriores, el aumento de temperatura contribuye a disminuir el

valor del potencial de picadura hacia valores más negativos. Para una misma temperatura, se observa una disminución del potencial conforme aumenta el pH.

El potencial de repasivación tiende hacia valores más negativos conforme aumenta la temperatura, para los valores de pH 3.5 y 6.5, según se muestra en la figura 44. Para el valor de pH 2, el potencial de repasivación prácticamente se mantiene constante. En esta situación (pH 2), el ataque por picadura está muy restringido y la capacidad de repasivación del material A es muy alta, comparada con la que posee el material a esas mismas temperaturas pero a pH superior.

Se observa, en la figura 45, como al aumentar la temperatura las diferencias entre el potencial de picadura y repasivación aumentan. Para pH 2, estas diferencias son muy pequeñas, cercanas a cero, en valor absoluto, lo cual significa que el potencial de picadura y repasivación están muy cercanos. Cuando el material sufre ataque por picadura, en estas condiciones, tiene gran capacidad de repasivación. Al aumentar el pH y a bajas temperaturas se observa la misma tendencia, pero conforme aumenta la temperatura las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación se hacen mayores, lo cual significa que el crecimiento de las picaduras formadas se favorece por el aumento de temperatura.

Para estudiar la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH se representa la figura 46. Se observa una disminución de la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ al aumentar la temperatura y el pH, aunque a partir de 358 K se pone de manifiesto que a pH 3.5 y 6.5, los valores de $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ son prácticamente similares. Se puede decir que la tendencia a la nucleación de picaduras aumenta al hacerlo la temperatura y el pH del medio.

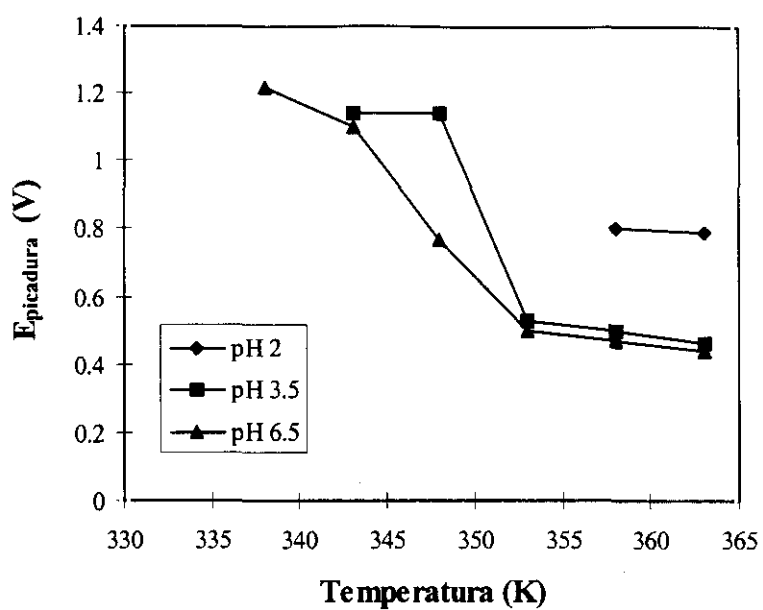


Figura 43. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

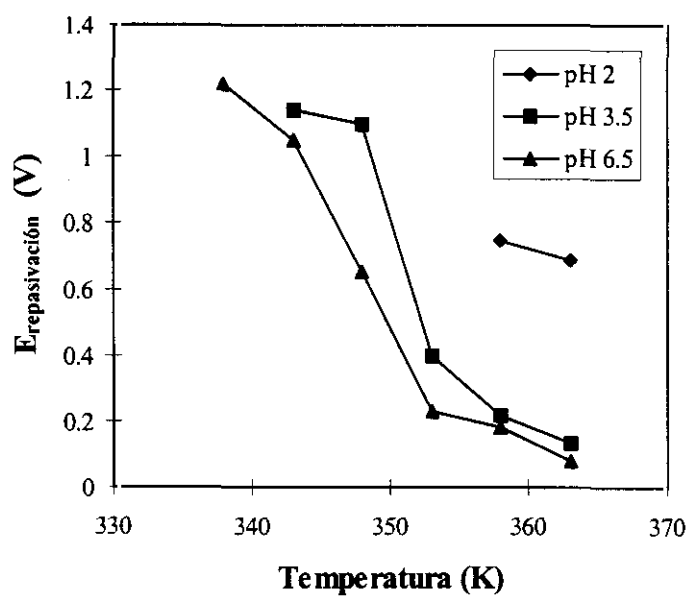


Figura 44. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

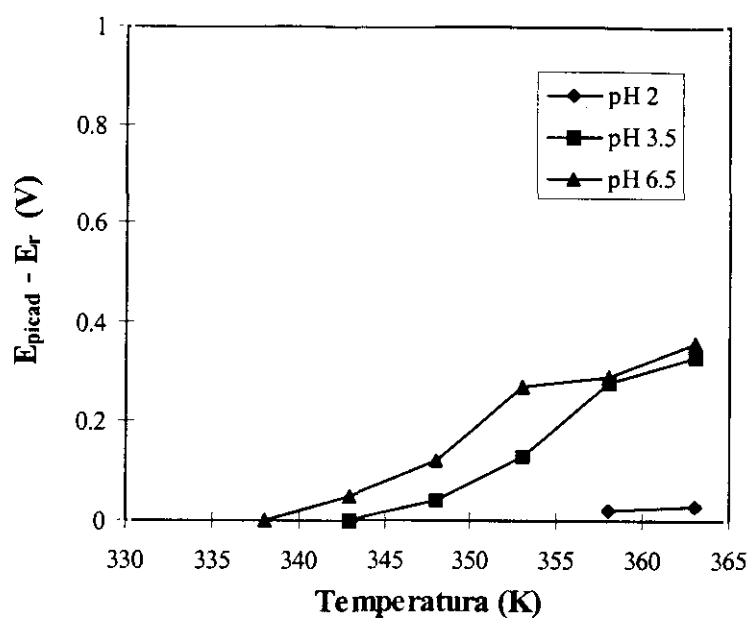


Figura 45. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

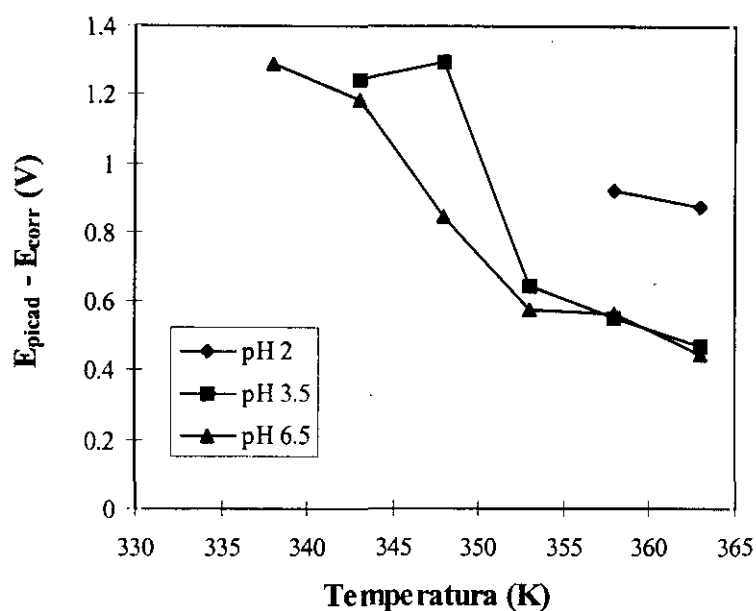


Figura 46. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

B.4 6000 ppm Cl^-

Al igual que para concentraciones de Cl^- menores, la influencia de la temperatura se puede estudiar representando la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a diferentes pH para la concentración de 6000 ppm de Cl^- (figura 47). Se observa como el potencial de picadura tiende hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura. Para una misma temperatura el potencial de picadura es inferior cuanto mayor es el pH.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para 6000 ppm de Cl^- a diferentes pH se representa en la figura 48. Se puede ver que esta variación del potencial de repasivación es similar a la variación del potencial de picadura. Conforme aumenta la temperatura la capacidad de repasivación del Material A disminuye. Se observa que, a bajas temperaturas, la capacidad de repasivación del material es bastante alta, disminuyendo bruscamente a partir de 348 K (75°C). Conforme aumenta el pH, el potencial de repasivación para una misma temperatura disminuye.

La diferencia entre el potencial de picadura y repasivación en función de la temperatura para la concentración de 6000 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH se muestra en la figura 49. A bajas temperaturas, el potencial de picadura y el potencial de repasivación están muy próximos, por lo que el material a pesar de sufrir ataque por picadura tiene una alta capacidad de repasivación. Conforme aumenta la temperatura, a partir de 348 K, la diferencia $E_{\text{picad}} - E_r$ aumenta bruscamente, lo que significa que el material al sufrir ataque por picadura tiene dificultad para repasivarse y las picaduras nucleadas crecen.

Se muestra, en la figura 50, la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a diferentes valores de pH, para la concentración de 6000 ppm de Cl^- . Al igual que ocurría para el resto de las concentraciones ensayadas, la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuye con el aumento de la temperatura y el pH, lo cual significa que, conforme aumentan estos parámetros, la tendencia a la nucleación de las picaduras de este material también aumenta.

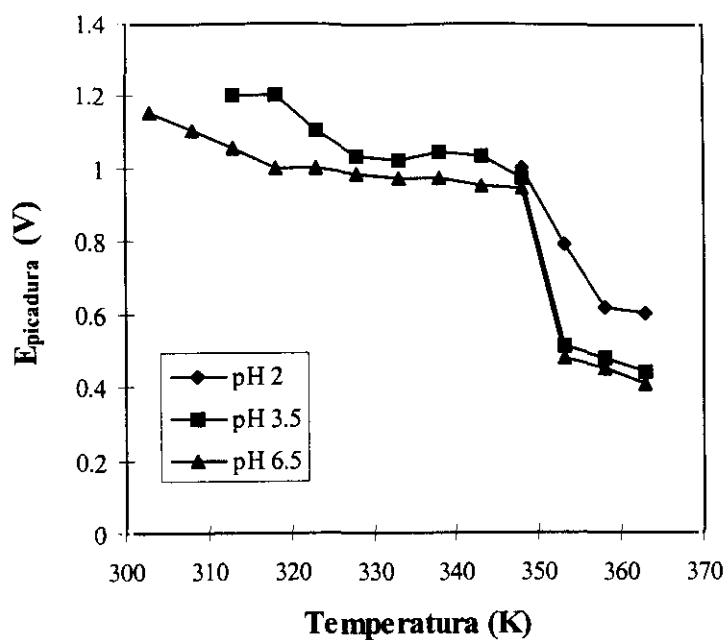


Figura 47. Variación del potencial de picadura frente a la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

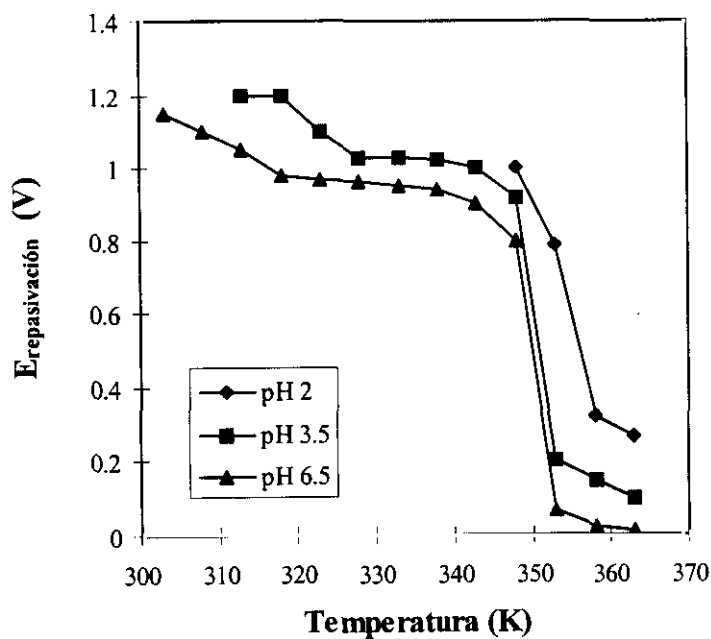


Figura 48. Variación del potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

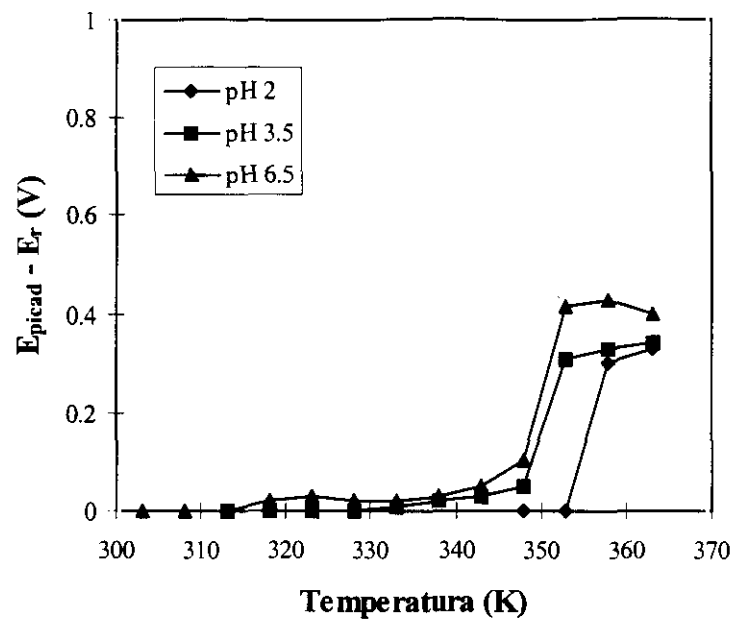


Figura 49. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

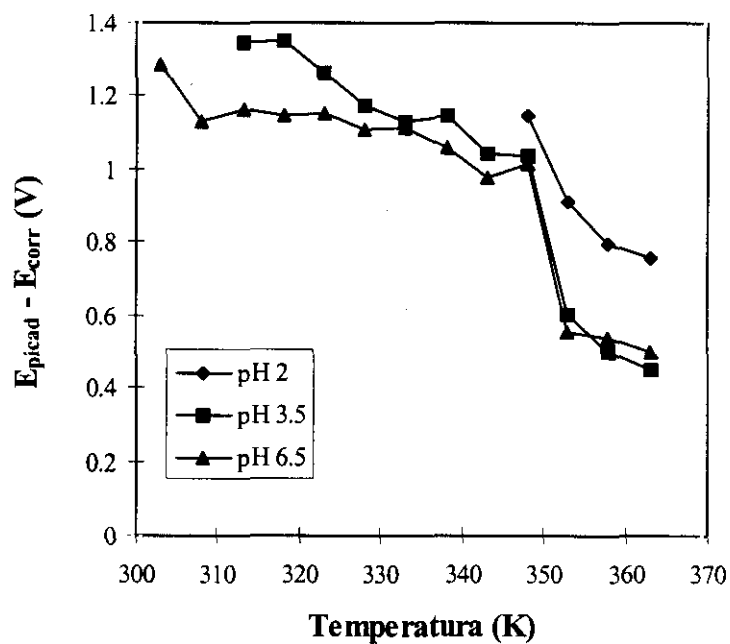


Figura 50. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión frente a la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

C) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y DEL pH

Para estudiar como afecta la concentración de cloruros en el potencial de picadura, el potencial de repasivación y en las diferencias $E_{\text{picad}} - E_r$ y $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ se realizaron representaciones gráficas semejantes a las que aparecen en el apartado anterior, pero a diferentes concentraciones de cloruro manteniendo la temperatura constante. Las temperaturas a las que se realizaron son 353, 358 y 363 K.

Se muestran a continuación las gráficas correspondientes a la temperatura de 353 K, donde se representan los diferentes parámetros escogido para estudiar la corrosión por picadura frente a la variación de la concentración de cloruros a los tres valores de pH estudiados (2, 3.5 y 6.5).

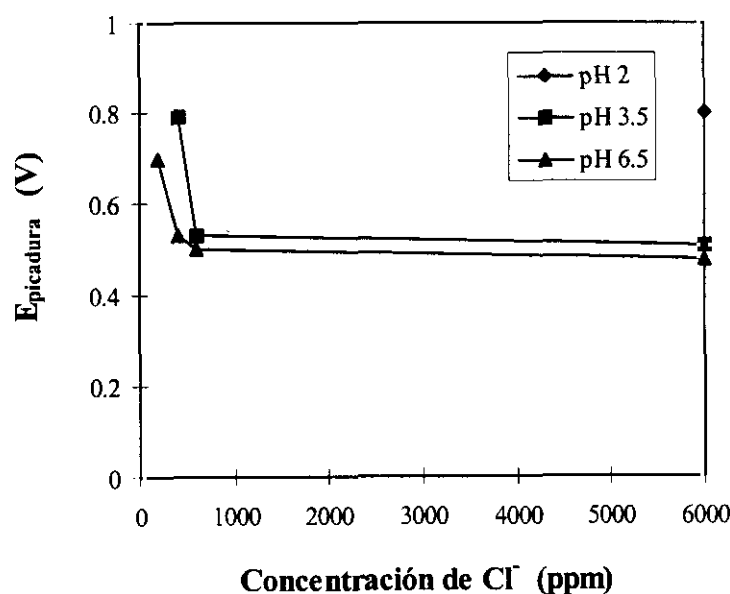


Figura 51. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de Cl^- para 353 K.

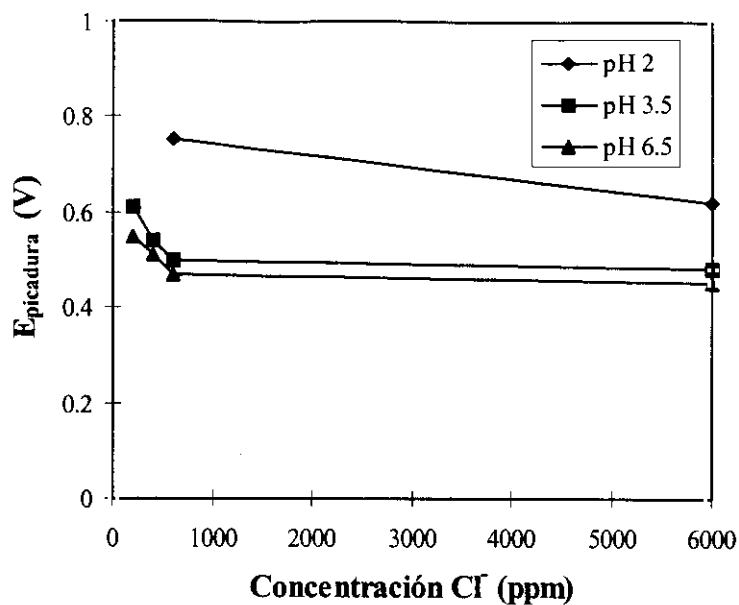


Figura 52. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de Cl^- para 358 K.

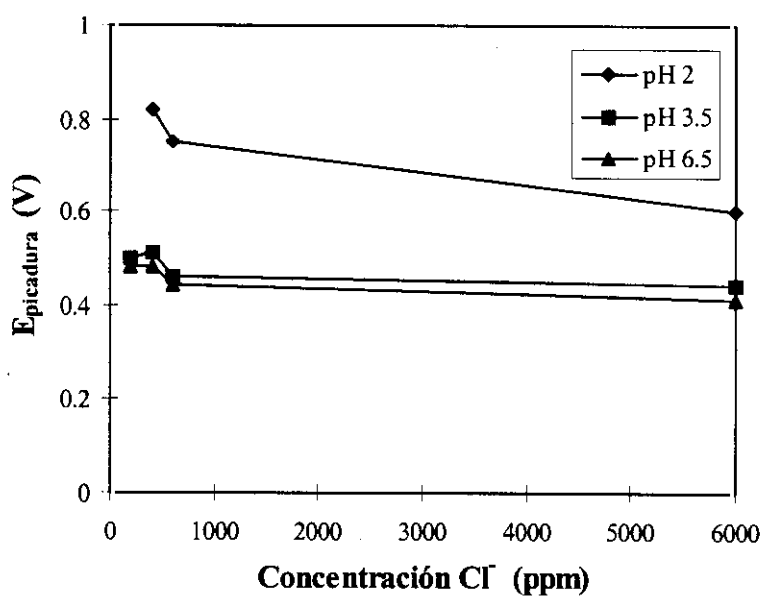


Figura 53. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de Cl^- para 363 K.

En la figura 51 se representa el potencial de picadura en función de la concentración de Cl^- para una temperatura de 353 K (80°C) a diferentes valores de pH. Se observa que al aumentar la concentración de Cl^- , el potencial de picadura tiende hacia valores más negativos. Para una misma concentración de Cl^- , el potencial de picadura es menor cuanto mayor es el pH.

A la temperatura de 358 K (85°C) la representación del potencial de picadura en función de la concentración de Cl^- , se muestra en la figura 52. Se puede observar como el potencial de picadura tiende hacia valores menores a medida que aumenta la concentración de Cl^- . Para una misma concentración de Cl^- , el potencial de picadura disminuye al aumentar el pH.

A la temperatura de 363 K (90°C) y diferentes valores de pH se representa en la figura 53, el potencial de picadura en función de la concentración de Cl^- . Se aprecia como el potencial de picadura disminuye conforme aumenta la concentración de Cl^- . Respecto al pH, el potencial de picadura también disminuye al aumentar el valor de pH.

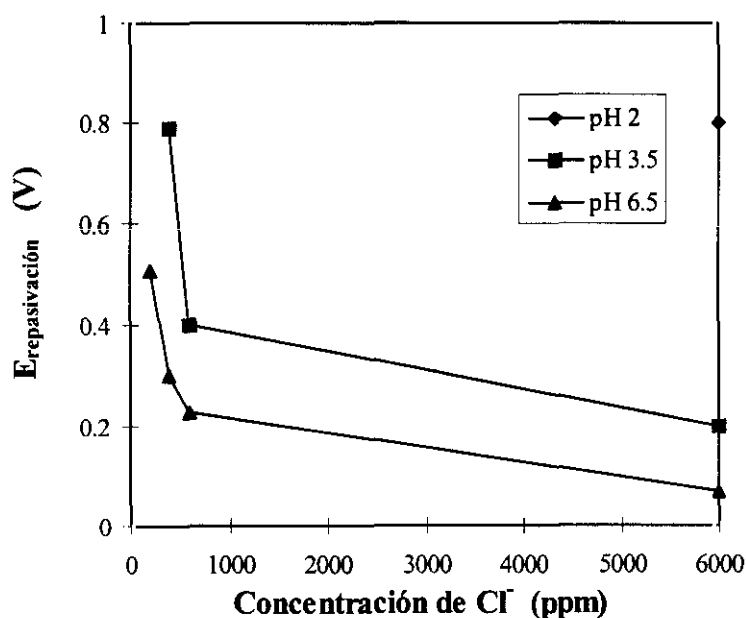


Figura 54. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 353 K

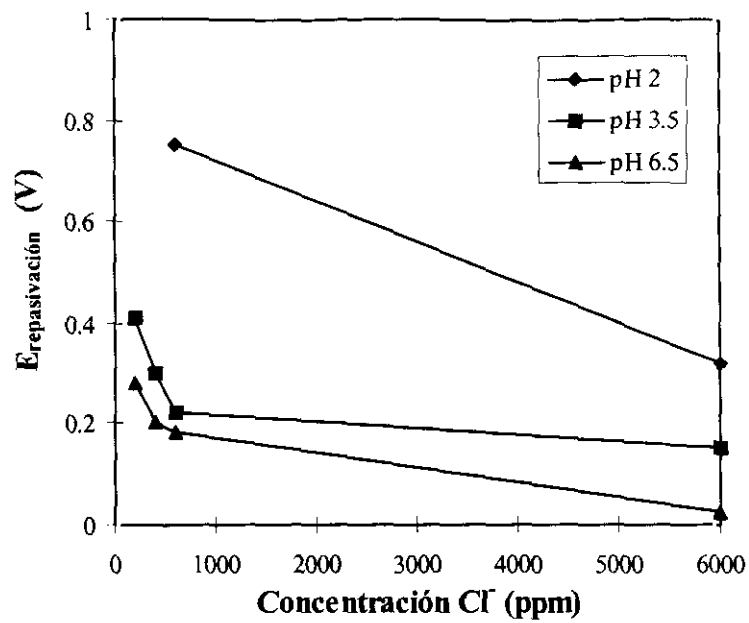


Figura 55. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 358 K

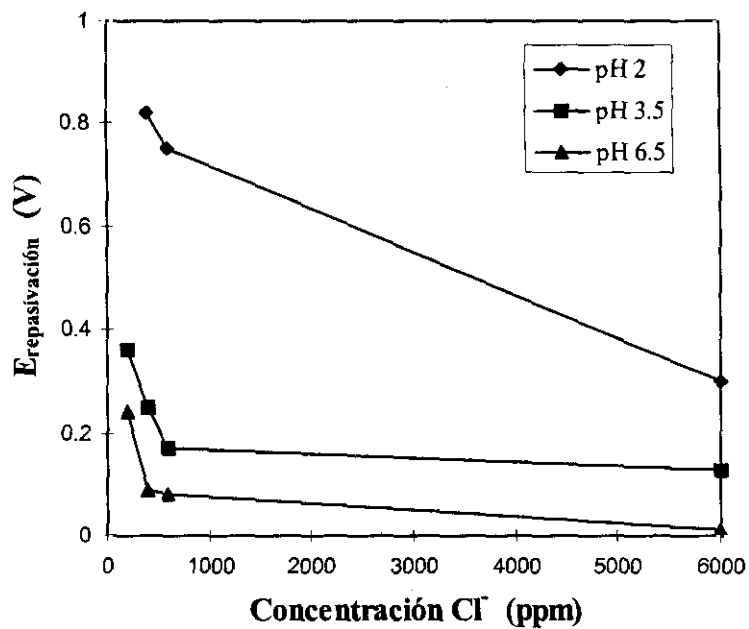


Figura 56. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 363 K.

El potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 353 K (80°C) a diferentes valores de pH se representa en la figura 54. Se observa que el potencial de repasivación tiende hacia valores más activos a medida que aumenta la concentración de Cl^- . Al aumentar el pH, para una misma concentración, el potencial de repasivación disminuye. Se puede decir que el material A tiene mayor capacidad de repasivación a menor concentración de Cl^- y menor pH.

El potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 358 K (85°C) a diferentes valores de pH se muestra en la figura 55. La capacidad de repasivación del material disminuye al aumentar la concentración de Cl^- . Cuando el pH aumenta se puede observar como el potencial de repasivación disminuye, para una misma concentración de Cl^- .

La variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 363 K (90°) a diferentes valores de pH se muestra en la figura 56. El potencial de repasivación tiende hacia valores más negativos a medida que aumenta la concentración de Cl^- y el pH de la solución. Se puede observar como la capacidad de repasivación del Material A es mayor cuanto menor es la concentración de Cl^- y el pH.

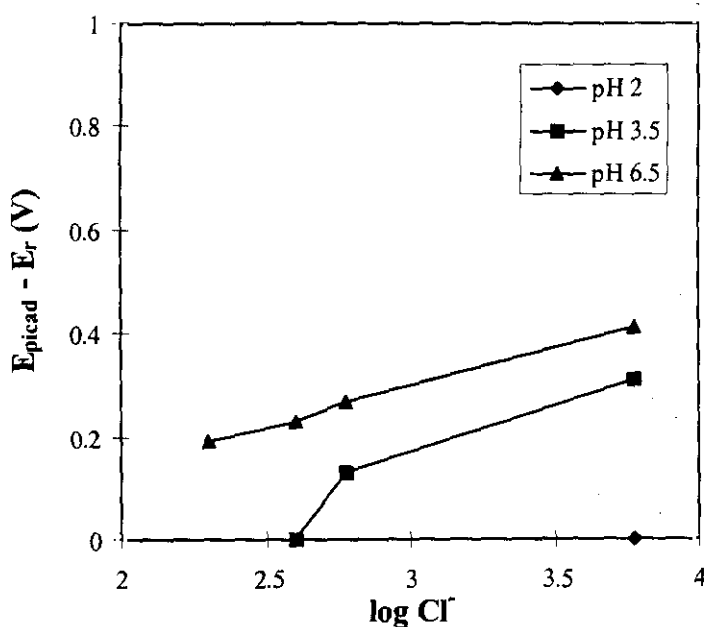


Figura 57. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 353 K.

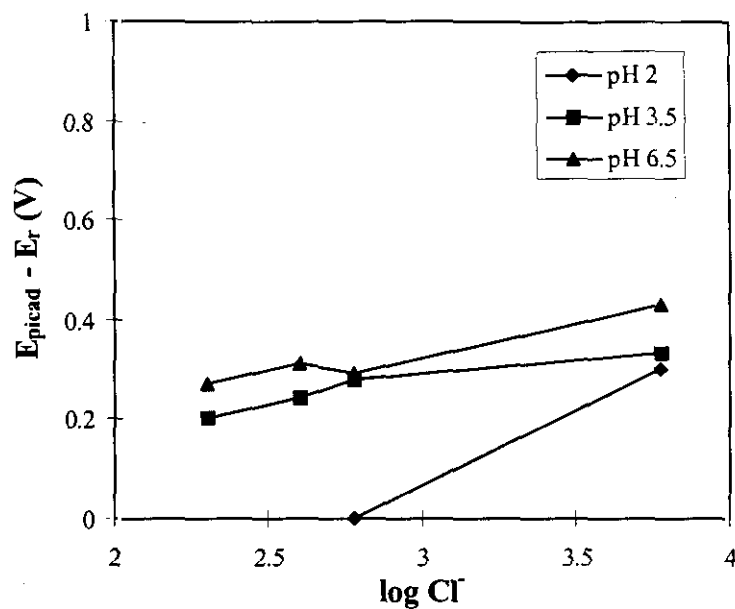


Figura 58. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 358 K.

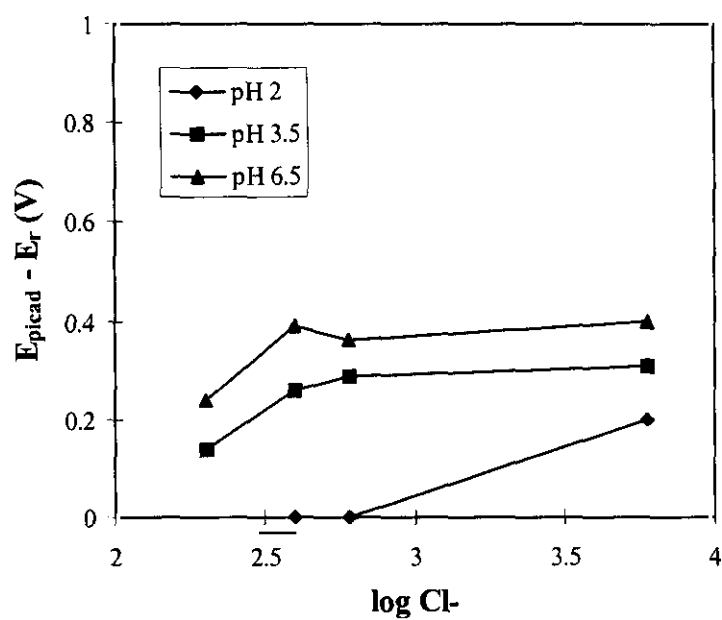


Figura 59. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 363 K.

Las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 353 K (80°C) a diferentes valores de pH se muestran en la figura 57. Se observa como al aumentar la concentración de Cl^- la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación se hace mayor. A bajas concentraciones de Cl^- , la diferencia $E_{\text{picad}} - E_r$ es pequeña, el material tiene una elevada capacidad de repasivación y cuando sufre ataque por picadura es capaz de repasivarse. Cuando aumenta la concentración de Cl^- la diferencia $E_{\text{picad}} - E_r$ aumenta y el material al sufrir ataque por picadura dispone de poca capacidad para repasivarse; las picaduras formadas siguen creciendo.

Representando, en la figura 58, la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- a diferentes valores de pH, se puede observar como a bajas concentraciones de Cl^- , la diferencia $E_{\text{picad}} - E_r$ es pequeña y el material a pesar de picarse tiene gran capacidad de repasivación, pero conforme aumenta la concentración de Cl^- , la diferencia $E_{\text{picad}} - E_r$ aumenta y el material, una vez que ha sufrido ataque por picadura, no es capaz de repasivarse.

Para estudiar la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- , se representa la figura 59 para 363 K (90°C) a diferentes valores de pH. Al igual que en las figuras 57 y 58, la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación se hace mayor al aumentar la concentración de Cl^- y el pH.

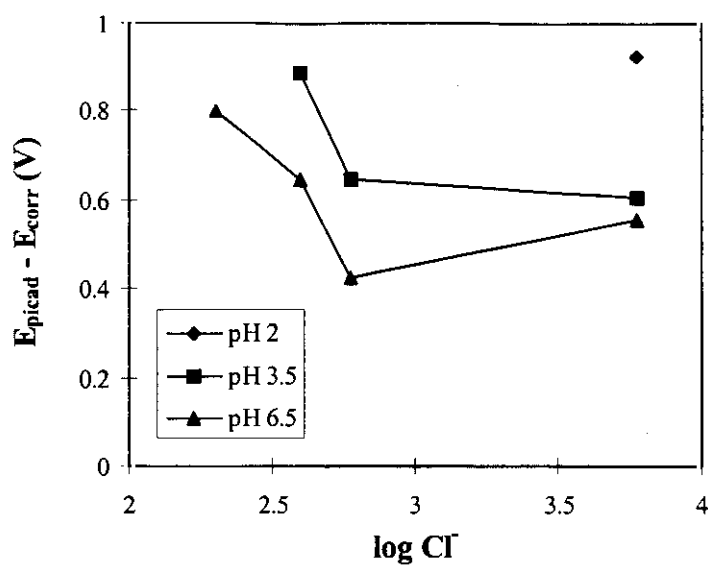


Figura 60. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 353 K.

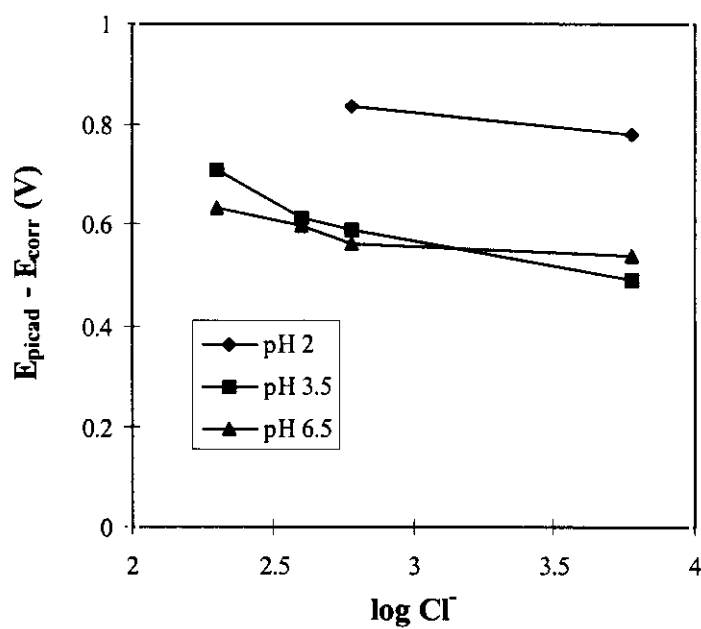


Figura 61. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 358 K.

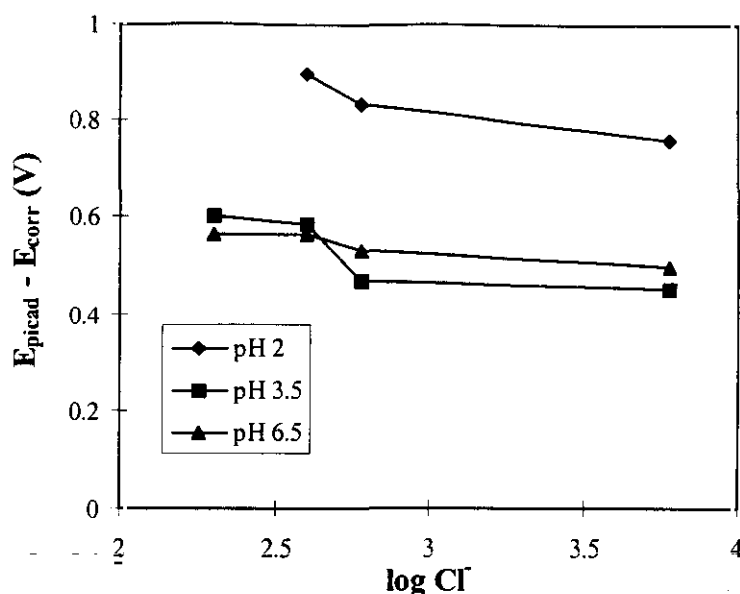


Figura 62. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 363 K.

En la figura 60 se representan las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- a los diferentes valores de pH ensayados, para una temperatura constante de 358 K (80°C). Se observa una tendencia a la disminución de $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ conforme aumenta la temperatura y el pH. A bajas concentraciones de Cl^- , la tendencia a la nucleación de picaduras es pequeña, pero se hace mayor al aumentar tanto la concentración del anión como el pH.

Se representa, en la figura 61, la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- a 358 K (85°C) para los diferentes valores de pH. Se observa una tendencia de los valores $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ a disminuir progresivamente conforme la concentración de Cl^- aumenta. Para un valor de concentración constante, la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuye al aumentar el pH, aunque se puede ver que a pH 3.5 y 6.5 los valores de $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ son muy similares. La tendencia a la nucleación de picaduras aumenta al hacerlo la concentración de Cl^- y el pH.

Las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para diferentes valores de pH a la temperatura de 363 K (90°C) se representa en la figura 62. Se observa una disminución de la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ conforme aumenta la concentración de Cl^- . Para un valor de concentración constante, se puede ver como al aumentar el pH, disminuye $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$, encontrándose valores muy próximos a pH 3.5 y 6.5. Al igual que ocurría con las anteriores temperaturas ensayadas, la tendencia a la nucleación de picaduras se favorece cuando aumenta la concentración de Cl^- y el pH del medio de ensayo.

D) DISCUSIÓN

D.1. INFLUENCIA DEL pH

En las aleaciones pasivables, el ataque por picadura se inicia con la rotura local de la capa pasiva, llevada a cabo por aniones agresivos (Cl^-). Se genera una celda activa-pasiva, donde el área anódica es muy pequeña y corresponde a la zona de rotura local, mientras que la capa pasiva no afectada actúa como área catódica y es muy extensa en comparación con la zona de rotura local. En esta situación la velocidad de disolución de la zona anódica es muy elevada. En el interior de la cavidad se genera un microclima ácido que no permite la regeneración de la capa pasiva.

La capa pasiva más estable se encuentra en las regiones donde no tiene lugar la rotura local, debida al efecto del anión cloruro. Cuando aumenta el nivel de acidez del electrolito (pH 2), el material alcanza la región de corrosión de su diagrama de Pourbaix (53), dando lugar a una reducción de la estabilidad de la capa pasiva. En estas condiciones, el fenómeno de corrosión generalizada está favorecido, reduciéndose la actividad de la celda activa-pasiva y conduciendo a un aumento del potencial de picadura y del potencial de repasivación. Por el contrario, cuando el pH aumenta (pH 3.5, 6.5), la actividad de la celda activa-pasiva es mayor y el ataque local está más favorecido, dando lugar a una reducción del potencial de picadura y del potencial de repasivación.

La diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$, que establece la tendencia a la nucleación de las picaduras, disminuye con el aumento del pH. Por otra parte la diferencia $E_{\text{picad}} - E_r$ aumenta con el pH, por lo que en estas condiciones se observa una tendencia al crecimiento de las picaduras ya existentes.

La TCP muestra un comportamiento similar a los anteriores parámetros al variar el pH. Para un valor de concentración constante, al pasar de pH 2 a pH 6.5 la TCP disminuye. Las mayores variaciones de TCP se observan al aumentar el pH de 2 a 3.5, donde a 400 ppm y 600 ppm de cloruros disminuye 15 K en ambos casos y a 6000 ppm disminuye 35 K; mientras que se observa una ligera variación de la TCP al pasar de pH 3.5 a 6.5: a 200, 400 y 600 ppm de cloruros varía 5K y a 6000 ppm 10 K, como se puede observar en la figura 63.

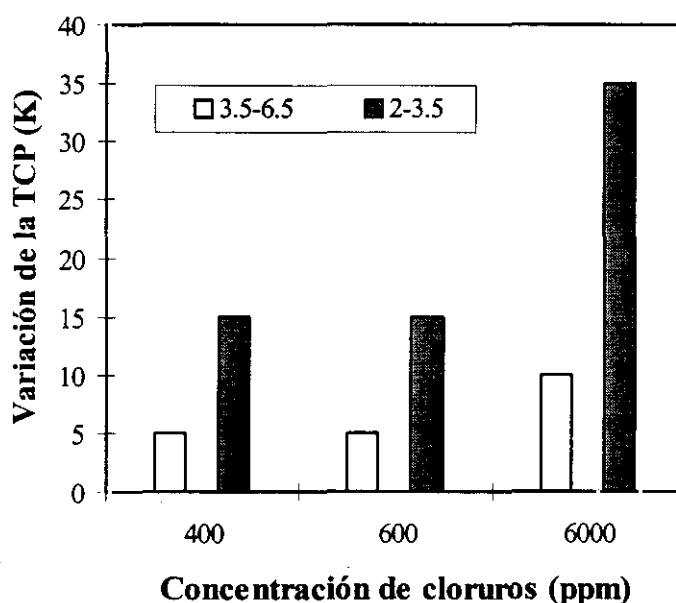


Figura 63. Variación de la TCP con el pH a 400, 600 y 6000 ppm de cloruros.

D.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS

La expresión que relaciona el E_{picad} y E_r con la concentración de iones Cl^- presentes en el medio es del tipo:

$$E_{picad}, E_r = A + B \log [Cl^-] \quad (1)$$

donde A y B son constantes específicas del material. A partir de las representaciones gráficas del potencial de picadura y del potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros, para los diferentes pH y temperaturas, se han calculado A y B, siendo A la ordenada en el origen y B la pendiente de la recta que se ajusta a los valores experimentales mediante regresión lineal con un programa de ordenador. En la tabla 21 se muestra el valor medio de los coeficientes A y B obtenidos.

	PICADURA	REPASIVACIÓN
\bar{A}	0.65	0.61
\bar{B}	-0.056	-0.140

Tabla 21. Valor medio de los coeficientes A y B para el material A en disoluciones de cloruros.

Las expresiones que relacionan E_{picad} y E_r con la concentración de cloruros, para el material A, quedarían de la forma:

$$E_{picad} = 0.65 - 0.056 \log [Cl^-] \quad (2)$$

$$E_r = 0.61 - 0.140 \log [Cl^-] \quad (3)$$

Cuando la concentración de iones Cl^- en la solución aumenta, los valores de E_{picad} y E_r disminuyen. Se produce una migración iónica de los aniones Cl^- , provocada por el exceso de H^+ en el interior de la picadura, y se alcanza la concentración crítica de iones agresivos en el interior de la cavidad. Se observa que

los valores de A y B en la expresión (3) son menores que los correspondientes valores en la expresión (2), por lo que la disminución del potencial de repasivación con la concentración de iones cloruro es mayor que la disminución que se produce en el potencial de picadura.

En las figuras 64 y 65, se representa la variación del potencial de picadura en función de la concentración de Cl^- a diferentes valores de pH y 358 K y las variaciones del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- a diferentes valores de pH y 358 K, respectivamente. Se observa como al aumentar la concentración de cloruros, el potencial de picadura y el potencial de repasivación disminuyen para un mismo valor de pH, y al mismo tiempo, para una concentración constante disminuyen al aumentar el pH. Los mayores valores de potencial de picadura y de potencial de repasivación observados son los correspondientes al pH 2, para cada una de las diferentes concentraciones de Cl^- ensayadas.

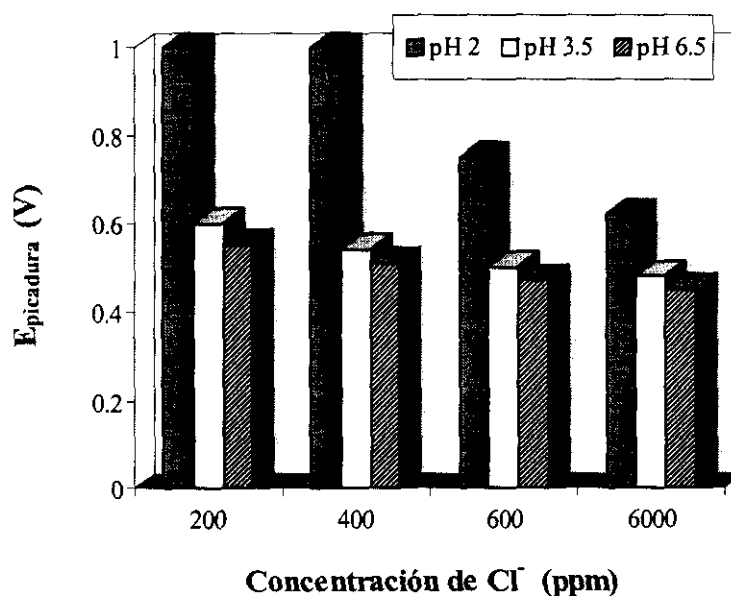


Figura 64. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de Cl^- a pH 2, 3.5 y 6.5 a 358 K.

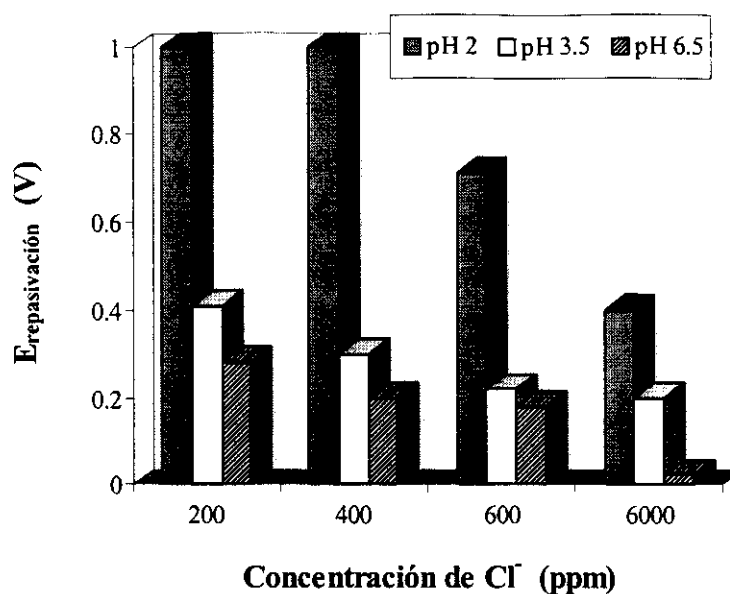


Figura 65. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl⁻ a pH 2, 3.5 y 6.5 a 358 K.

Al aumentar la concentración de cloruros la TCP también disminuye. Las mayores variaciones de TCP se producen al pasar de 600 a 6000 ppm de cloruros, siendo de 10 K a pH 2 y de 30 y 35 K a pH 3.5 y 6.5, respectivamente, como se muestra en la figura 66.

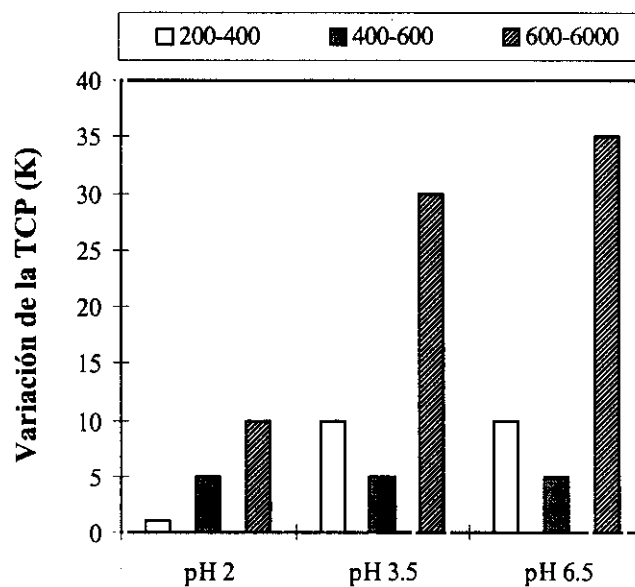


Figura 66. Variación de la TCP con la concentración de cloruros a los tres pH de ensayo.

D.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

El aumento de la temperatura favorece la cinética de las reacciones de corrosión, especialmente de la reacción anódica de disolución. La reacción de hidrólisis entre los iones metálicos, que proceden de la reacción anódica, y el agua produce una acidificación local del electrolito dentro de la picadura, que favorece el fenómeno de ataque localizado.

A elevadas temperaturas, la velocidad de difusión de los productos de la reacción de hidrólisis (H^+) aumenta. Esto explica la reducción del E_{picad} y E_r con el aumento de la temperatura, así como la disminución de la diferencia $E_{picad} - E_{corr}$ y el aumento de la diferencia $E_{picad} - E_r$. Como se vio en el apartado B), la tendencia a la nucleación de picaduras y al crecimiento de las existentes es mayor cuando aumenta la temperatura de las soluciones de ensayo.

E) ESTUDIO MICROSCOPICO DE LAS PICADURAS

Las probetas después de ser ensayadas electroquímicamente a las diferentes concentraciones de Cl^- (200, 400, 600 y 6000 ppm), pH (2, 3.5 y 6.5) y temperaturas se observan tanto por microscopía óptica como electrónica de barrido con el fin de estudiar la forma, tamaño y distribución que presentan las picaduras.

Cuando se produce este tipo de corrosión localizada, se observa como, para un mismo valor de concentración y pH, al aumentar la temperatura aumenta el número de picaduras presentes en la superficie de la probeta, así como su tamaño. A la TCP, las picaduras comienzan a nuclearse, por ello, son poco numerosas y de tamaño pequeño. Conforme aumenta la temperatura, el número de picaduras aumenta y además comienzan a crecer, de forma que cada vez se observan picaduras de mayor tamaño. Igual ocurre cuando comparamos las probetas ensayadas a una misma temperatura, pero a diferentes valores de concentración de Cl^- y pH.

En la figura 67a se muestra el aspecto que presenta la superficie del material después de ser ensayado a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros a la TCP para cada valor de pH. En las tres fotografías se observan picaduras de pequeño tamaño, ya que corresponden a TCP, a la cual se nuclean las primeras picaduras pero no tienen tiempo de crecer.

Al aumentar el pH de las disoluciones para una concentración de Cl^- y temperatura constante aumenta la agresividad del medio y disminuye la resistencia del material a la corrosión por picadura, como se observa en la figura 67b donde se pone de manifiesto como al aumentar el pH las picaduras son más numerosas y de mayor tamaño.

Al comparar probetas del material que fueron ensayadas a una temperatura y pH constante (358 K y pH 3.5) y diferentes concentraciones de cloruros (figura 67c) se observa, como al aumentar la concentración, las picaduras aumentan de tamaño. A 400 ppm, las picaduras son escasas y pequeñas (foto A), mientras que a 600 ppm se observa como la superficie del material presenta numerosas picaduras, algunas de mayor tamaño. Por último en la fotografía C, correspondiente a la mayor concentración ensayada, se aprecia tanto el crecimiento de las picaduras existentes como la nucleación de nuevas picaduras, ambos fenómenos se superponen como se puede observar en la micrografía.

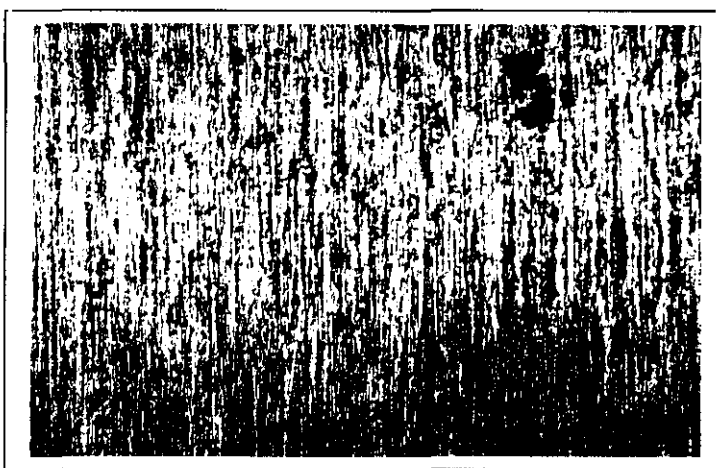
En la figura 67d se muestra la superficie del material cuando se observa por microscopía electrónica de barrido, después de ser ensayado electroquímicamente a 6000 ppm de cloruros, pH 6.5 y 348 K. Se observa la morfología de una de las picaduras formadas en estas condiciones de ensayo.



(A)



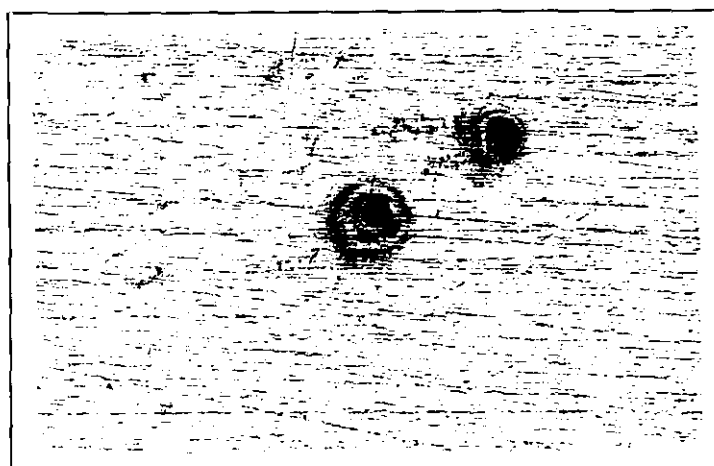
(B)



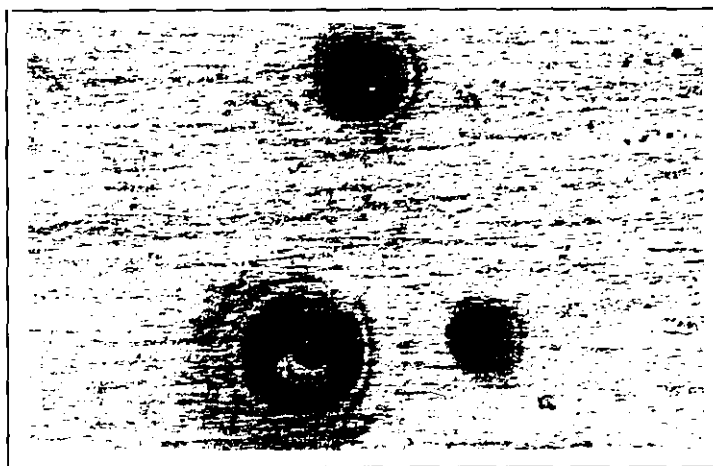
(C)

Figura 67a. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros a la TCP. (100 X)

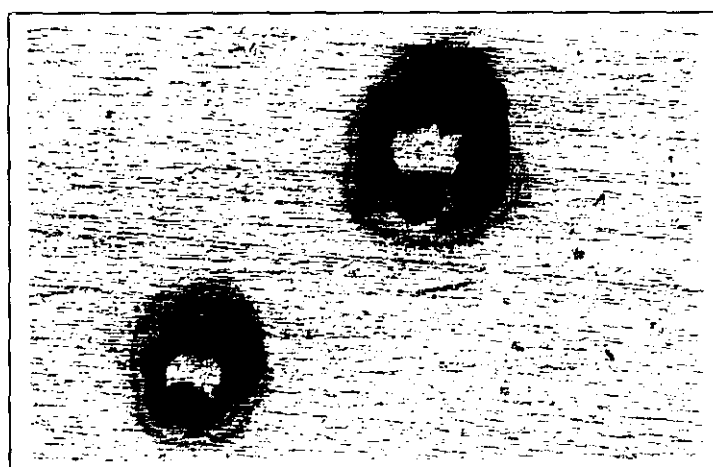
A) pH 2, 348 K; B) pH 3.5, 313 K; C) pH 6.5, 303 K



(A)



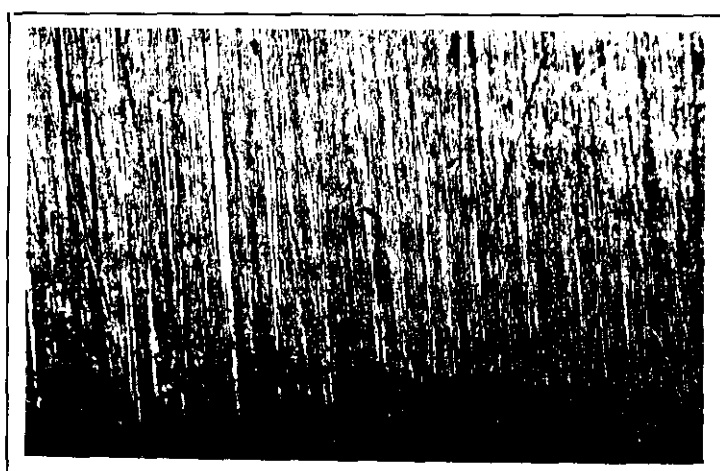
(B)



(C)

Figura 67b. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros a 358 K (temperatura superior a la TCP). (100 X)

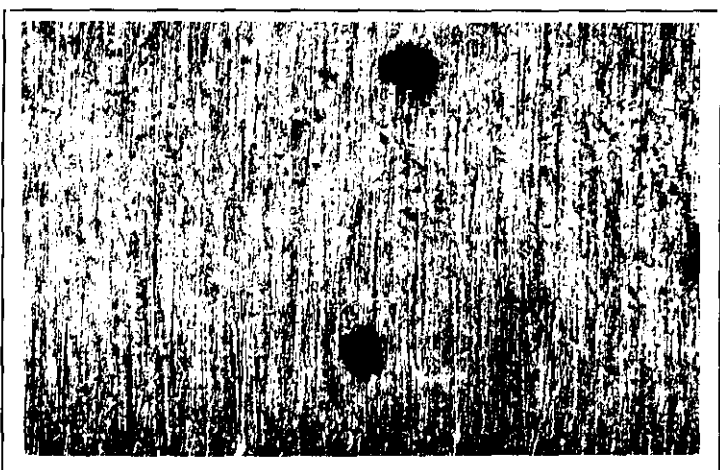
A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5



(A)

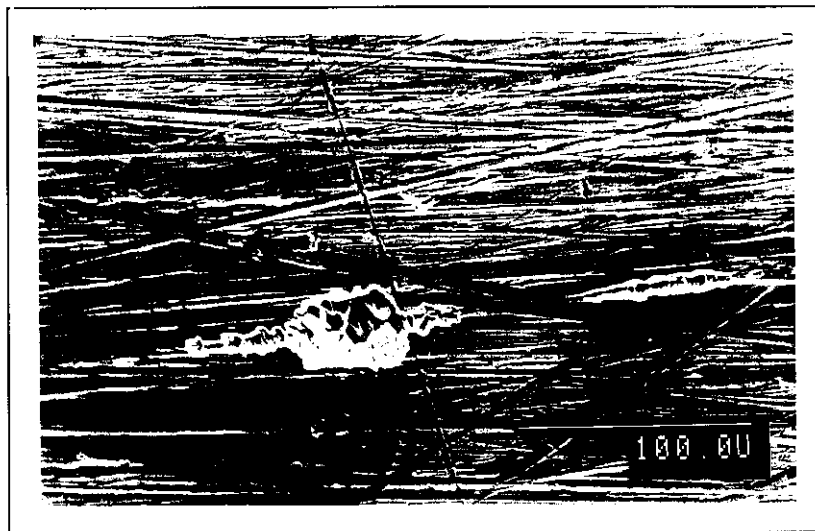


(B)

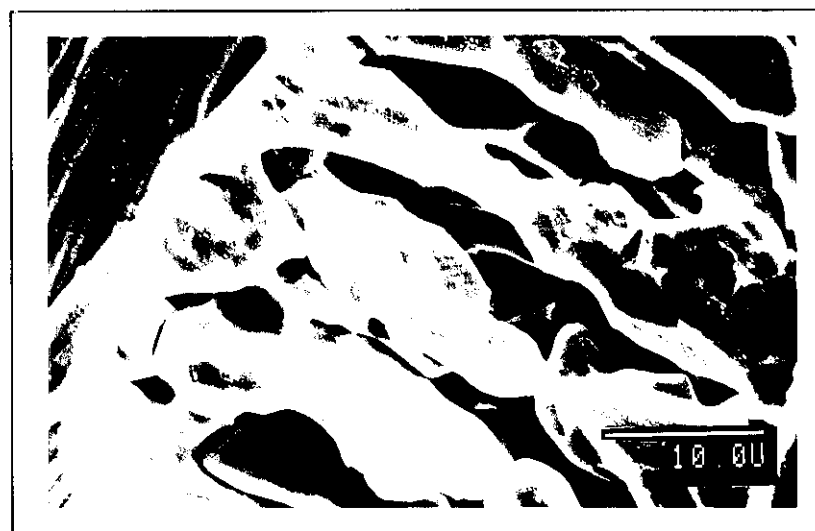


(C)

Figura 67c. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a pH 3.5 y 358 K para concentraciones de cloruros de:
A) 400 ppm; B) 600 ppm; C) 6000 ppm. (Todas a 100 X)



(A)



(B)

Figura 67d. Aspecto de la superficie del material A, observado bajo SEM, sometido a polarización cíclica a pH 6.5 y 348 K para concentraciones de 6000 ppm cloruros.

A) 390 X; B) 2700 X

3.1.1.2.2 DISOLUCIONES DE MEZCLAS CLORURO-FLUORURO

Se realizaron ensayos electroquímicos de polarización cíclica en disoluciones que contenían diferentes concentraciones de cloruros y fluoruros. Las disoluciones se prepararon con la misma concentración, en ppm, de cloruros y fluoruros. Cada concentración se ensayó a pH 2, 3.5 y 6.5 a diferentes temperaturas. De las curvas de polarización obtenidas en cada caso se calcularon el potencial de corrosión (E_{corr}), el potencial de picadura (E_{picad}) y el potencial de repasivación (E_r).

A) TEMPERATURA CRÍTICA DE PICADURA

En todos los ensayos electroquímicos de polarización cíclica que se realizaron a las diferentes concentraciones y pHs se produce corrosión por picadura a temperatura ambiente (298 K). Por ello se puede establecer que la TCP en estos medios se encuentra por debajo de la temperatura ambiente. Se realizaron ensayos a una temperatura cinco grados menor, pero también se producía este tipo de corrosión localizada.

B) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL pH

Todos los ensayos de polarización cíclica de picadura para el material A y para diferentes concentraciones de mezclas cloruro-fluoruro fueron realizados a cuatro temperaturas diferentes: 293, 298, 303 y 308 K. Se representó la variación del potencial de picadura, el potencial de repasivación, las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión, en función de la temperatura, a los diferentes valores de pH ensayados con objeto de estudiar como influye el aumento o disminución de temperatura en la resistencia a la corrosión por picadura del material en el medio de ensayo.

B.1 200 ppm de Cl^- + 200 ppm de F^-

En la figura 68 se muestra la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a pH 2, 3.5 y 6.5. Se observa como el potencial de picadura tiende ligeramente hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura, siendo para una misma temperatura, el potencial de picadura inferior cuanto mayor es el pH.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes pH se representa en la figura 69. Se observa como el potencial de repasivación varía con la temperatura de manera similar al potencial de picadura, acercándose a valores más negativos conforme la temperatura de la solución ensayada aumenta.

La diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura se muestra en la figura 70. Se observa como estas diferencias prácticamente se mantienen constantes con la temperatura y el pH. Para bajas temperaturas el potencial de picadura y de repasivación están cercanos, las diferencias son muy pequeñas, el material sufre ataque por picadura pero se repasiva con facilidad.

En la figura 71 se representa la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura para los valores de pH de 2, 3.5 y 6.5. Se observa como la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuye ligeramente al aumentar la temperatura. Para un valor de temperatura determinado, la diferencia disminuye al aumentar el pH del medio. La tendencia a la nucleación de las picaduras aumenta al elevar la temperatura y aumentar el valor de pH ensayado.

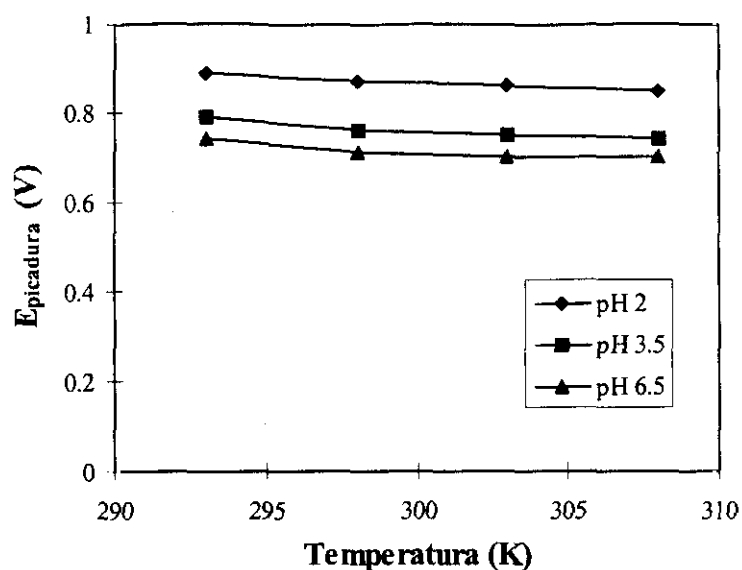


Figura 68. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

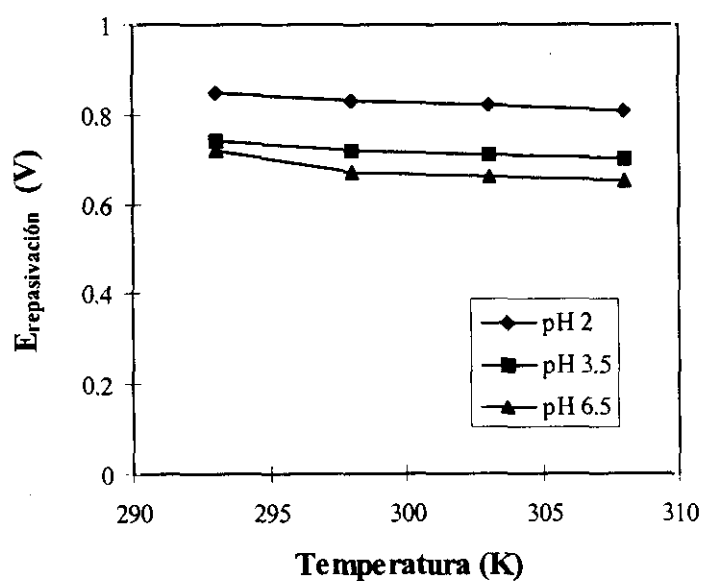


Figura 69. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

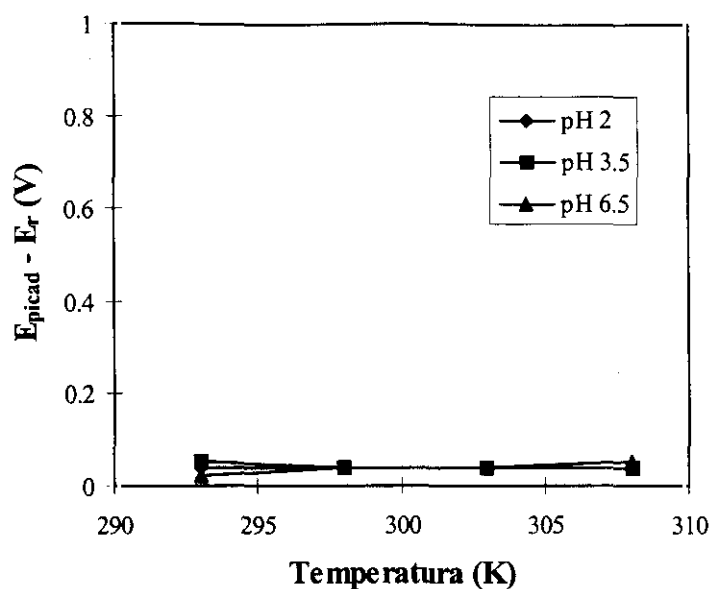


Figura 70. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

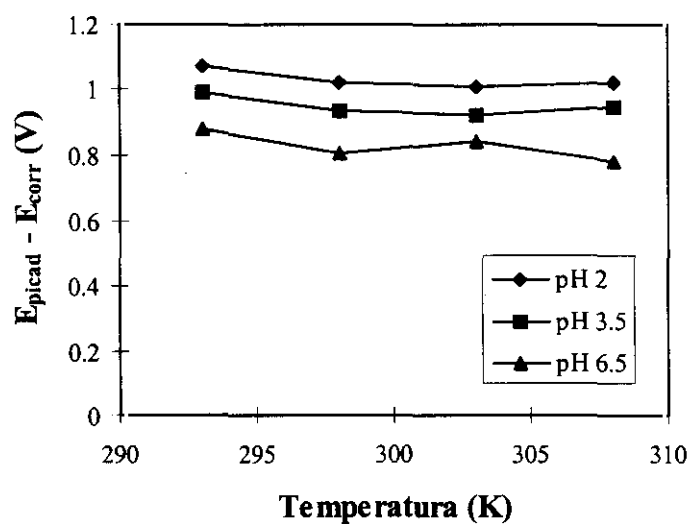


Figura 71. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

B.2 400 ppm de Cl^- + 400 ppm de F^-

Se muestran a continuación las gráficas correspondientes al estudio de la influencia de la temperatura y el pH a la concentración de 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2, 3.5 y 6.5.

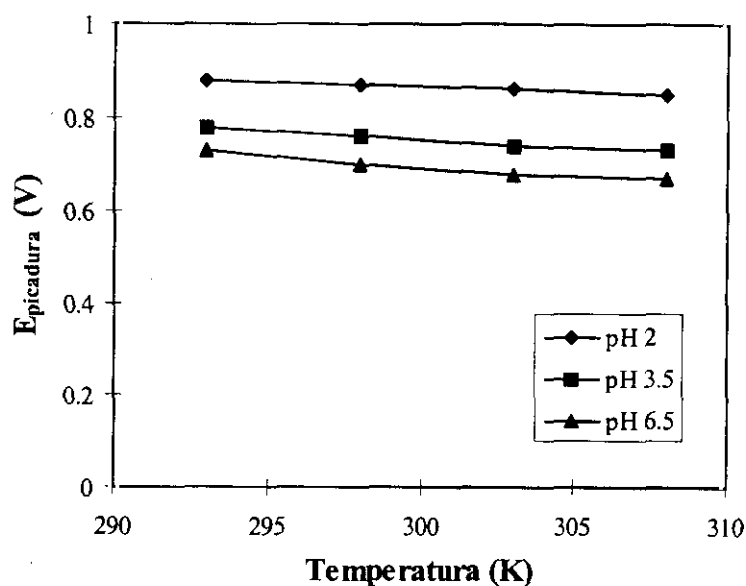


Figura 72. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

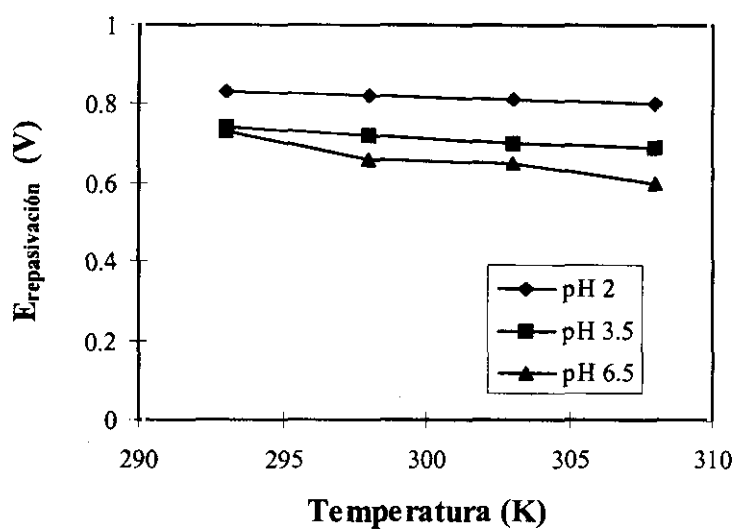


Figura 73. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

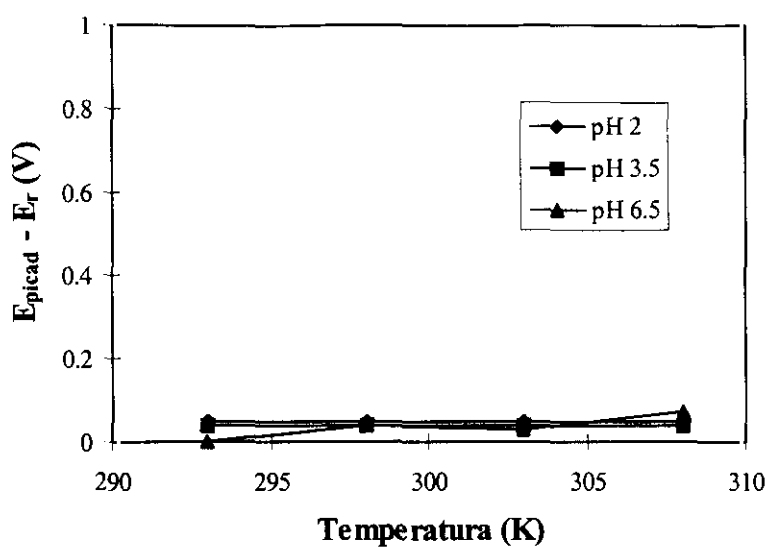


Figura 74. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

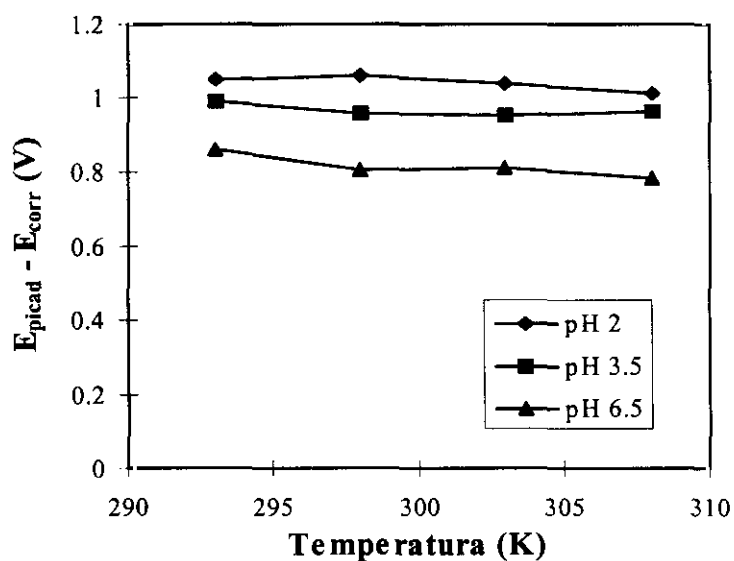


Figura 75. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

La variación del potencial de picadura en función de la temperatura para la concentración de 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2, 3.5 y 6.5 se muestra en la figura 72. Se puede observar que el potencial de picadura disminuye lineal y muy ligeramente a medida que aumenta la temperatura. Respecto al pH, se observa que, para una misma temperatura, el potencial de picadura es inferior cuanto mayor es el pH.

En la figura 73 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes pH, en la cual se observa la tendencia del potencial a evolucionar hacia valores ligeramente más activos conforme aumenta la temperatura.

En la figura 74 se representa como varía la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes valores de pH. A las temperaturas ensayadas el potencial de picadura y el potencial de repasivación se encuentran muy próximos, por lo que las diferencias representadas son prácticamente constantes y todos los valores se encuentran entre 0 y 0.1 V. En estas condiciones el material tiene gran capacidad para la repasivación una vez que se inicia la picadura y presenta prácticamente el mismo comportamiento a los tres valores de pH ensayados.

La diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura para los diferentes valores de pH ensayados para una concentración de 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros se muestra en la figura 75. Cuando aumenta la temperatura se observa una disminución de la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$; para un valor determinado de temperatura, conforme el pH va aumentando la diferencia se hace menor.

B.3 600 ppm de Cl^- + 600 ppm de F^-

En la figura 76 se representa la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a diferentes pH para una concentración de 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros. De forma similar a lo observado en los casos anteriores, el aumento de temperatura contribuye a disminuir ligeramente el valor del potencial de

picadura hacia valores más negativos. Para una misma temperatura, se observa una disminución del potencial conforme aumenta el pH, aunque para los valores de 3.5 y 6.5 los valores de potencial de picadura son prácticamente los mismos.

El potencial de repasivación varía linealmente conforme aumenta la temperatura, para los valores de pH 3.5 y 6.5, según se muestra en la figura 77. Para el valor de pH 2, el potencial de repasivación prácticamente se mantiene constante al aumentar la temperatura. Para un valor de temperatura constante, el potencial de repasivación disminuye ligeramente al aumentar el pH de 2 a 3.5 y se mantiene prácticamente constante a pH 3.5 y 6.5. Se puede establecer que a estos valores de temperatura la capacidad de repasivación del material es muy alta y se ve poco afectada por la variación de temperatura y de pH.

Se puede observar, en la figura 78, como al aumentar la temperatura las diferencias entre el potencial de picadura y repasivación se mantienen casi constantes. Para todos los valores de pH ensayados estas diferencias son muy pequeñas, cercanas a cero, en valor absoluto, es decir el potencial de picadura y repasivación están muy cercanos. Cuando el material sufre ataque por picadura, en estas condiciones, tiene gran capacidad de repasivación y las picaduras que han tenido tiempo de nuclearse apenas crecen.

En la figura 79 se representa la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 1200 ppm de cloruros y fluoruros a diferentes valores de pH. Se observa una ligera disminución de la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ al aumentar la temperatura y el pH. En general, tanto para las anteriores concentraciones ensayadas (400 y 800 ppm de cloruros y fluoruros) como para 1200 ppm, las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión son altas y la tendencia a la nucleación de picaduras no está muy favorecida.

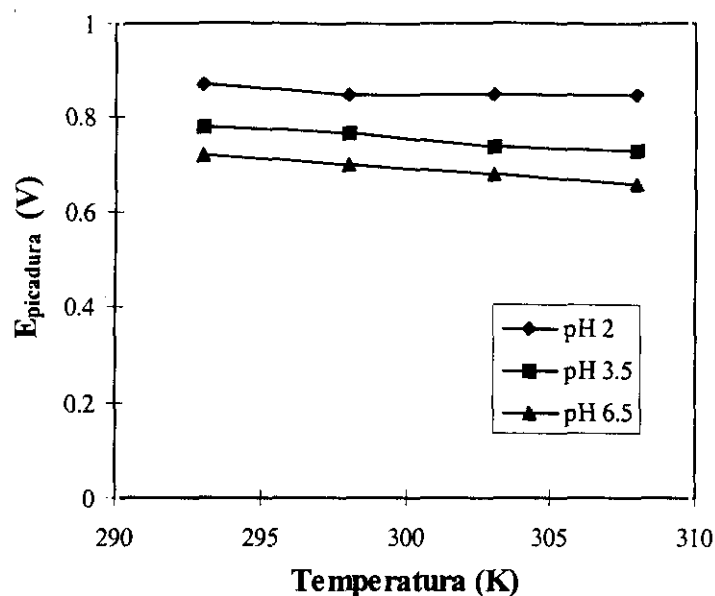


Figura 76. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

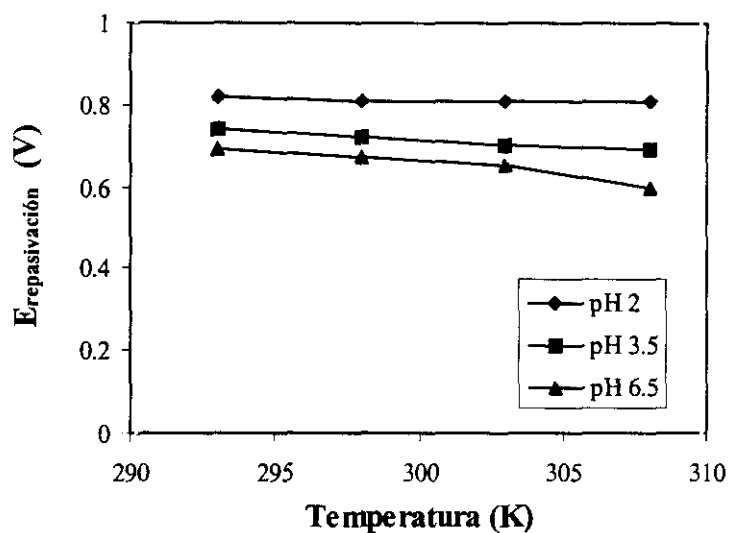


Figura 77. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

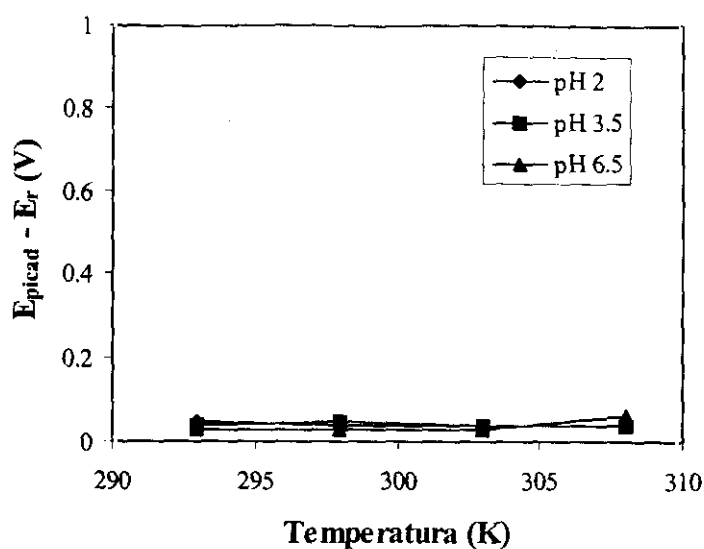


Figura 78. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

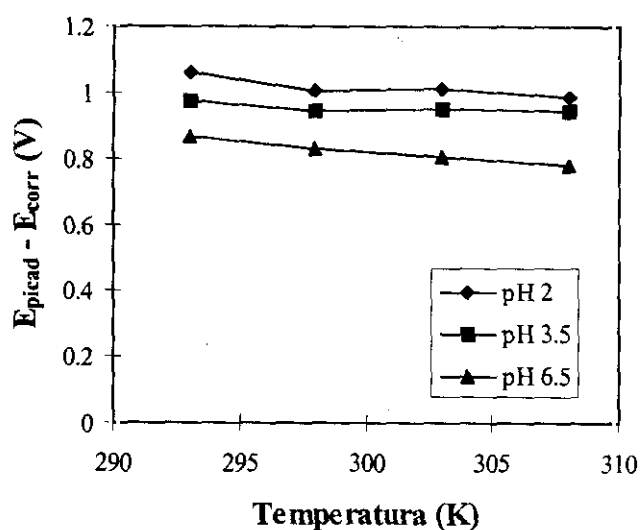


Figura 79. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

B.4 6000 ppm de Cl^- + 6000 ppm de F^-

A continuación se muestran las representaciones gráficas de potencial de picadura, potencial de repasivación, diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y fluoruros para los valores de pH 2 y 3.5. A esta concentración ensayada y a pH 6.5 no se produce corrosión por picadura, como se observa en las figuras 80 y 81, sino ataque generalizado sobre la superficie del material.

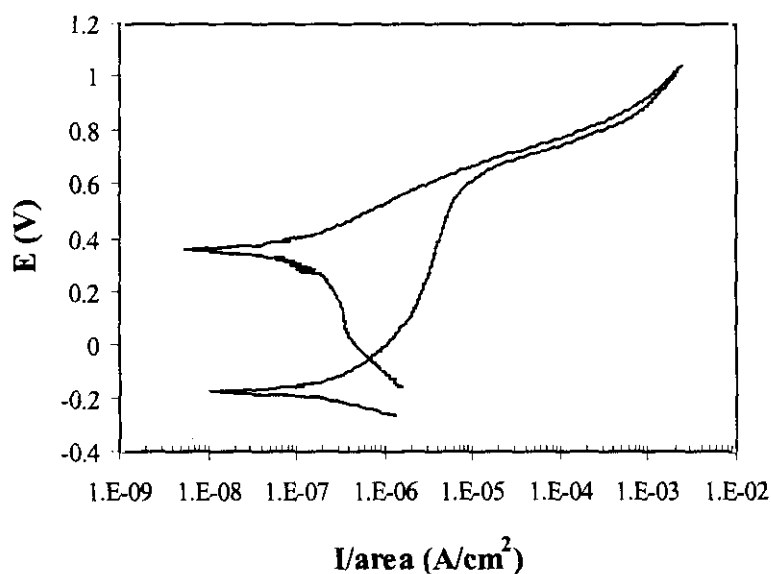


Figura 80. Curva de polarización cíclica a 12000 ppm de cloruros y fluoruros, pH 6.5 y 298 K.

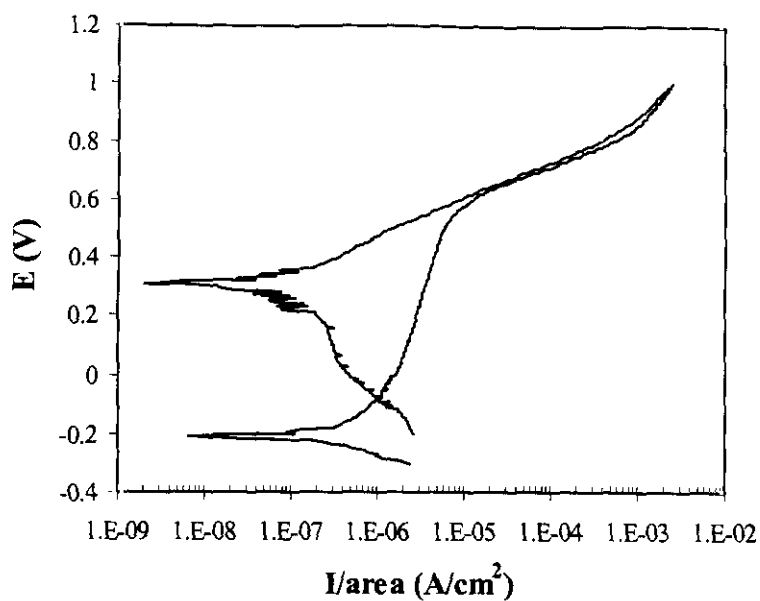


Figura 81. Curva de polarización cíclica a 12000 ppm de cloruros y fluoruros, pH 6.5 y 303 K.

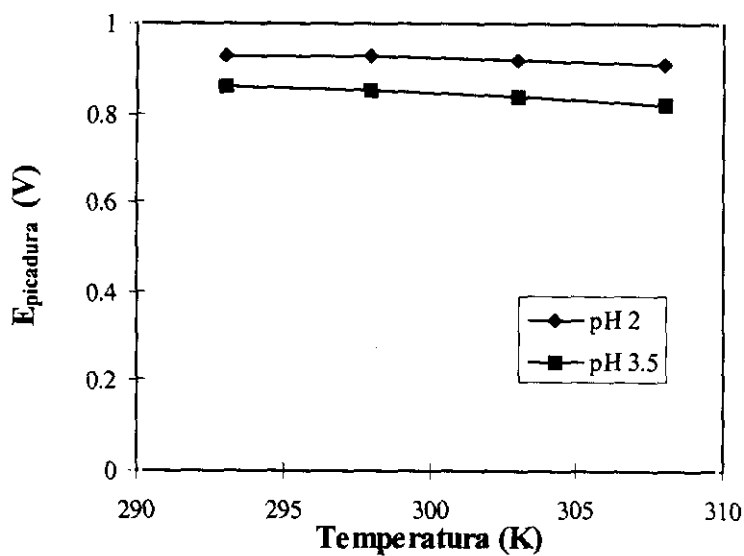


Figura 82. Variación del potencial de picadura frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

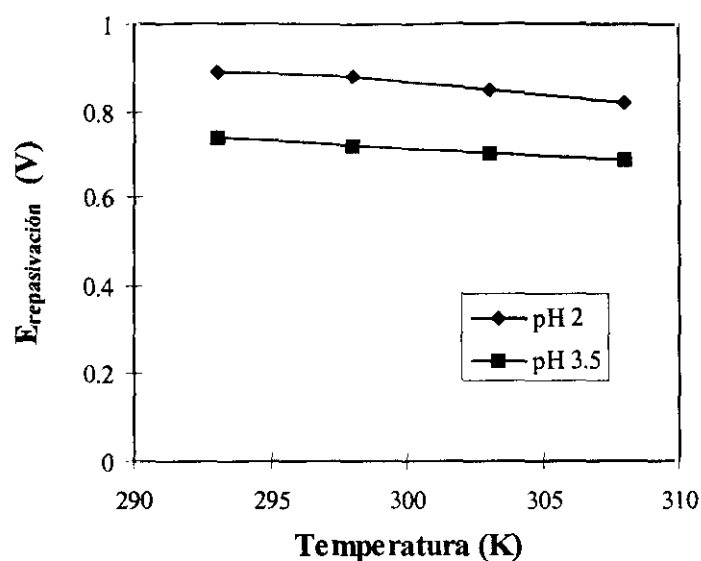


Figura 83. Variación del potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

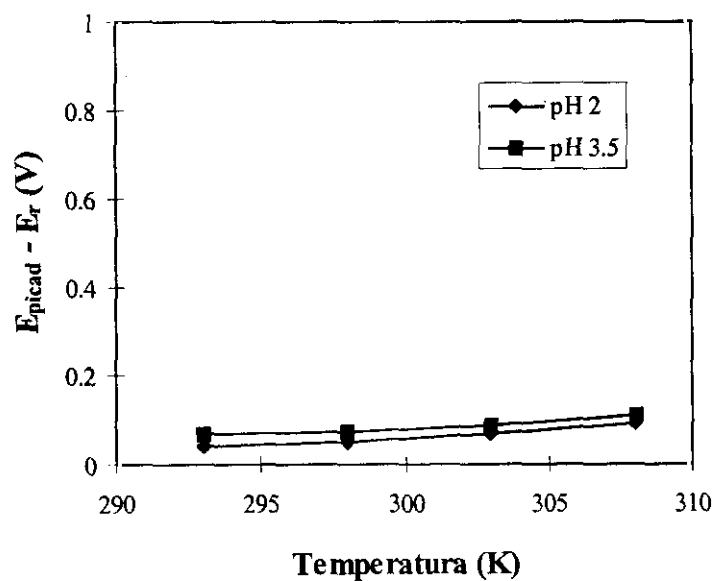


Figura 84. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

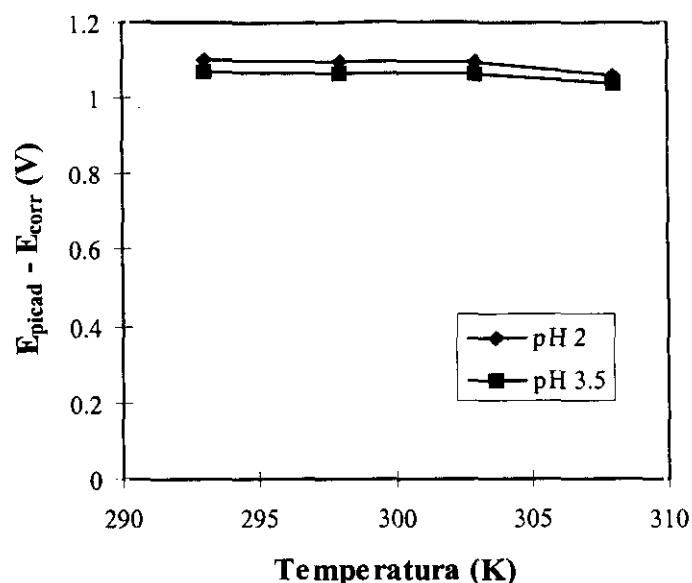


Figura 85. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

Al igual que para concentraciones de cloruros y fluoruros menores, la influencia de la temperatura se puede estudiar representando la variación del potencial de picadura en función de esta variable a diferentes pH. Concretamente para la concentración de 12000 ppm de cloruros y fluoruros, los resultados se muestran en la figura 82. Se observa como el potencial de picadura tiende lineal y gradualmente hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura. Para una misma temperatura el potencial de picadura es inferior cuanto mayor es el pH.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para 12000 ppm de cloruros y fluoruros a diferentes pH se representa en la figura 83. Se observa que la variación del potencial de repasivación es similar a la variación del potencial de picadura. Conforme aumenta el pH, el potencial de repasivación para una misma temperatura disminuye.

La diferencia entre el potencial de picadura y repasivación en función de la temperatura para la concentración de 12000 ppm de cloruros y fluoruros a diferentes valores de pH se muestra en la figura 84. Estas diferencias tienden a aumentar ligeramente al hacerlo la temperatura y el pH. A las bajas temperaturas ensayadas, el potencial de picadura y el potencial de repasivación están muy próximos, por lo que el material, a pesar de sufrir ataque por picadura, presenta una alta capacidad de repasivación.

En la figura 85 se muestra la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a diferentes valores de pH, para la concentración de 12000 ppm de cloruros y fluoruros. Al igual que ocurría para el resto de las concentraciones ensayadas, la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuye lineal y ligeramente con el aumento de la temperatura y el pH.

C) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y FLUORUROS Y DEL pH

Para estudiar como afecta la concentración de cloruros en el potencial de picadura, el potencial de repasivación y en las diferencias $E_{\text{picad}} - E_r$ y $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ se realizaron representaciones gráficas semejantes a las que aparecen en el apartado anterior, pero a diferentes concentraciones de cloruro manteniendo la temperatura constante. Las temperaturas de ensayo fueron: 293, 298, 303 y 308 K.

En las figuras 86-89 se muestra la variación del potencial de picadura en función de las concentraciones de cloruros y fluoruros a los tres pH y a las diferentes temperaturas ensayadas. En general el potencial de picadura, al aumentar la concentración de iones agresivos, disminuye ligeramente, excepto para la concentración de 12000 ppm. A esta concentración de iones agresivos, el potencial de picadura aumenta ligeramente lo que denota una menor tendencia al ataque por picadura. Para una misma concentración de cloruros y fluoruros, el potencial de picadura disminuye al aumentar el pH.

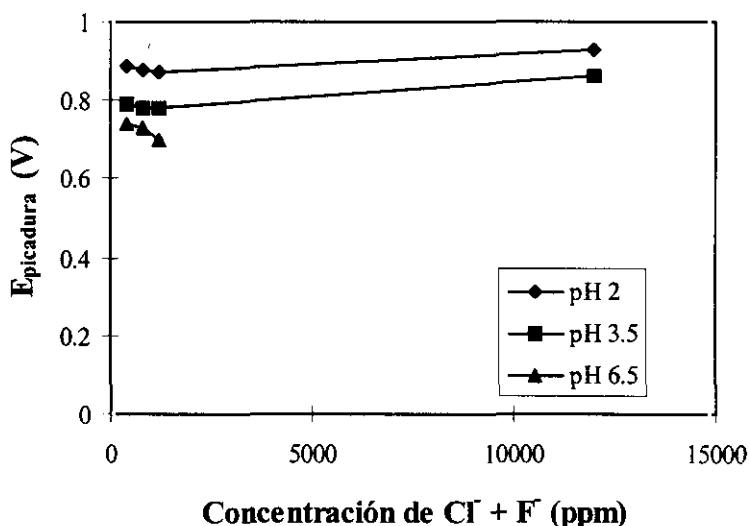


Figura 86. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

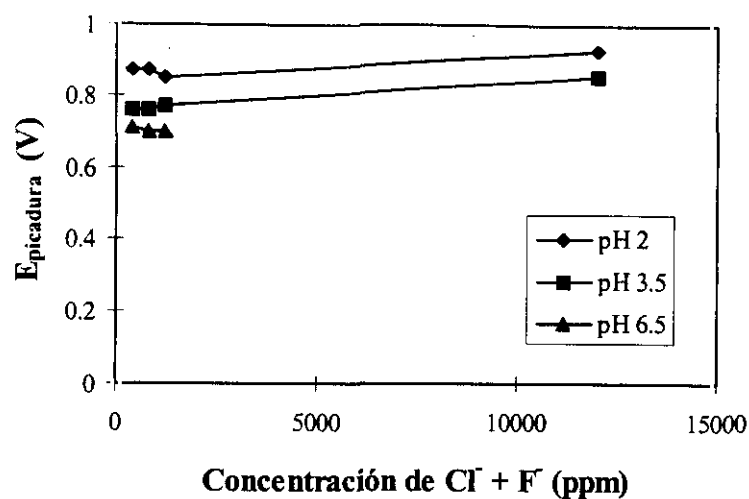


Figura 87. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

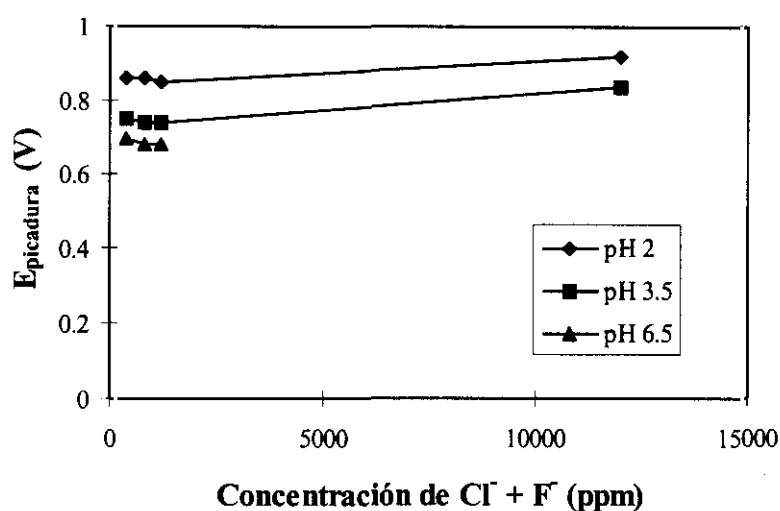


Figura 88. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

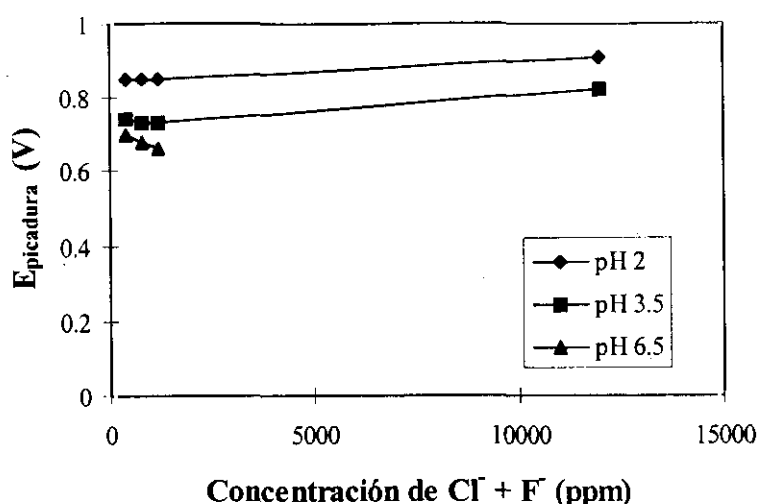


Figura 89. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

La variación del potencial de repasivación en función de la concentración de iones agresivos a cada pH y a las temperaturas de 293, 298, 303 y 308 K se representan en las figuras 90-93, respectivamente. En todos los casos el potencial de repasivación del material se comporta de manera similar al potencial de picadura. Cuando el pH aumenta el potencial de repasivación disminuye, para una misma concentración de iones agresivos. A 12000 ppm de iones agresivos se observa un ligero aumento del potencial de repasivación. A concentraciones tan altas de iones agresivos en el electrolito es difícil que se alcancen gradientes de concentración apreciables entre el interior de la cavidad y el medio agresivo. No aparecen, por tanto, concentraciones locales significativas de estos iones lo que propicia el ataque generalizado en detrimento de fenómenos de corrosión por picadura.

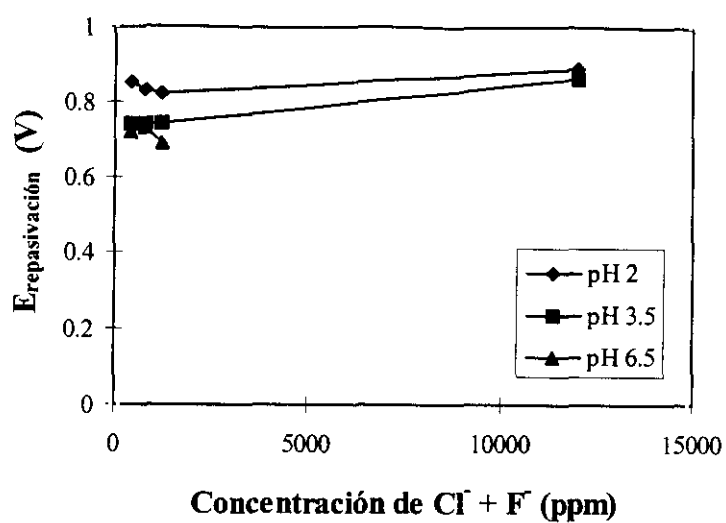


Figura 90. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

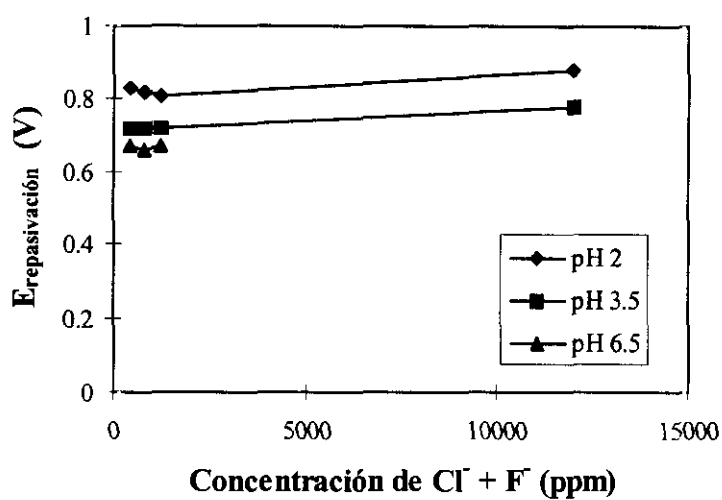


Figura 91. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K

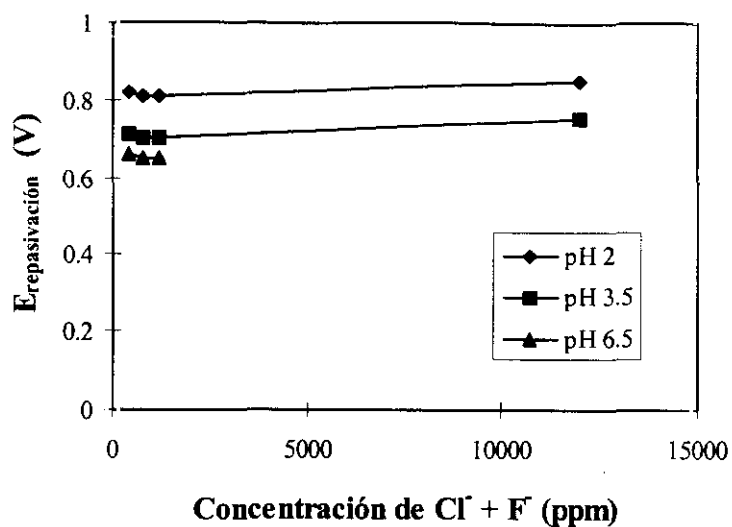


Figura 92. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

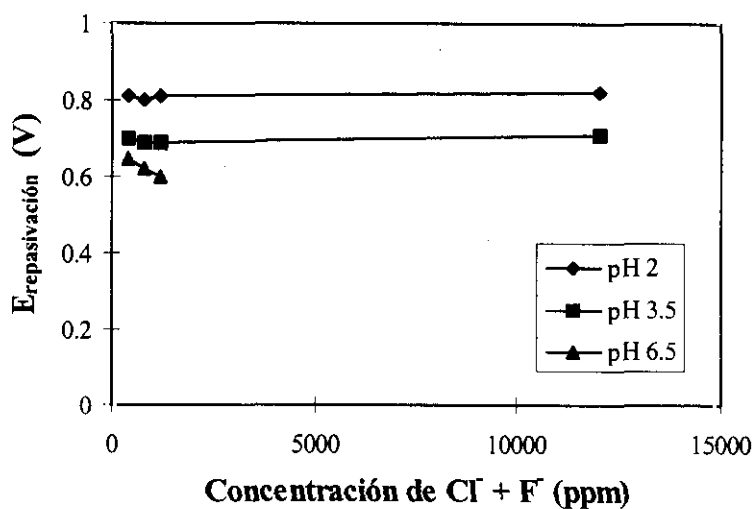


Figura 93. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

En las figuras 94-97 se muestra la variación de las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de los iones agresivos a las diferentes temperaturas y pH ensayados. A todas las temperaturas ensayadas se puede observar como, al aumentar la concentración de iones agresivos, la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación es muy pequeña, manteniéndose prácticamente constante. El potencial de picadura y el potencial de repasivación están muy cercanos, de manera que si la probeta sufre ataque localizado el interior de las picaduras se repasiva fácilmente y con rapidez. Se puede establecer, por tanto, que en estas condiciones el material tiene una capacidad de repasivación elevada.

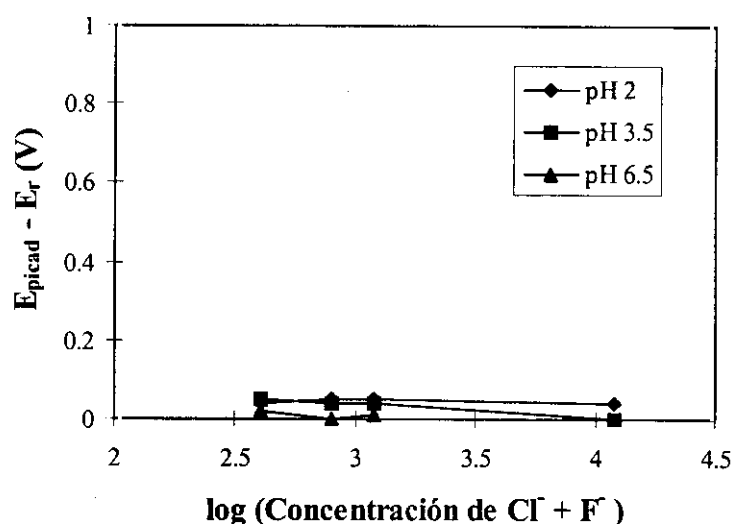


Figura 94. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

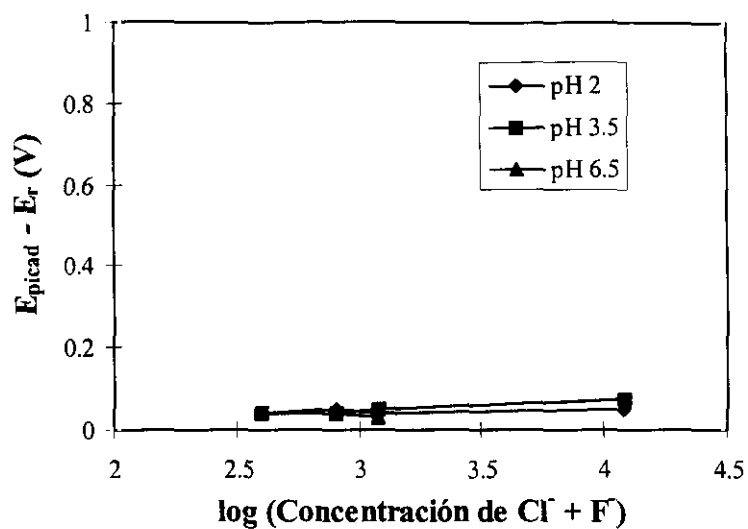


Figura 95. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

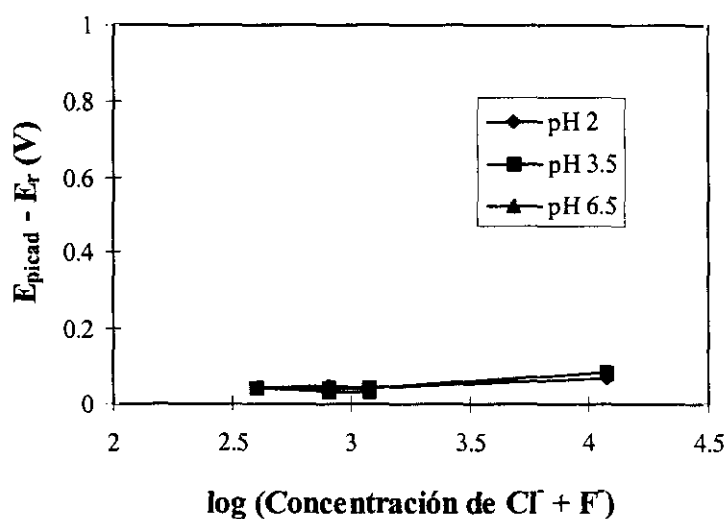


Figura 96. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

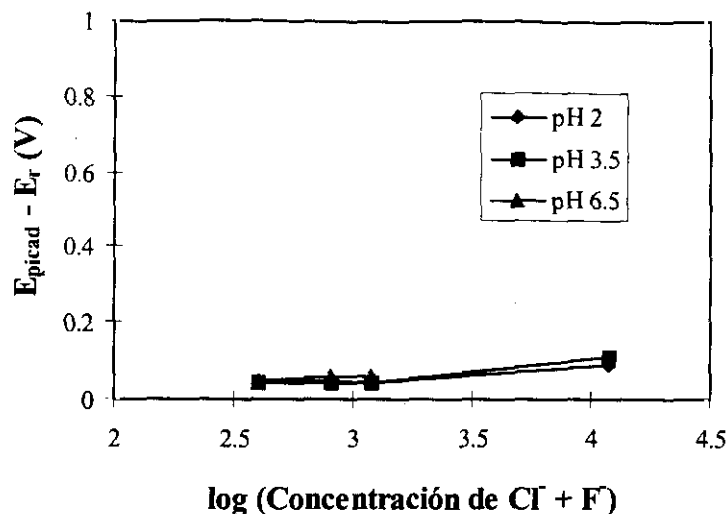


Figura 97. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

A continuación, en las figuras 98-101, se muestra la variación de las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de iones agresivos a los diferentes pH y temperaturas de ensayo. Se observa una tendencia a la disminución de $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ conforme aumenta el pH, para una concentración fija de iones agresivos, mientras que se mantiene prácticamente constante cuando aumenta la concentración de iones agresivos. A 12000 ppm de cloruros y fluoruros y a todas las temperaturas ensayadas, se observa un ligero aumento de $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ respecto al resto de concentraciones. En general se puede establecer que el material A en estas condiciones de ensayo tiene una tendencia muy baja a la nucleación de picaduras (la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión es alta) y si estas nuclean su capacidad de repasivación es alta (la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación es muy pequeña).

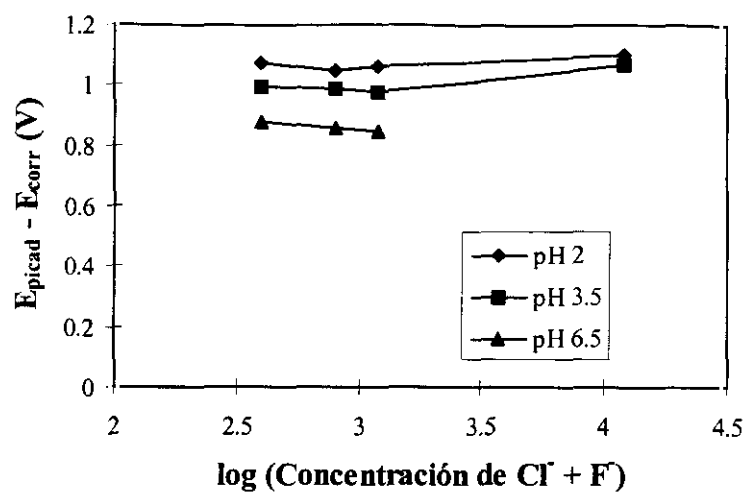


Figura 98. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

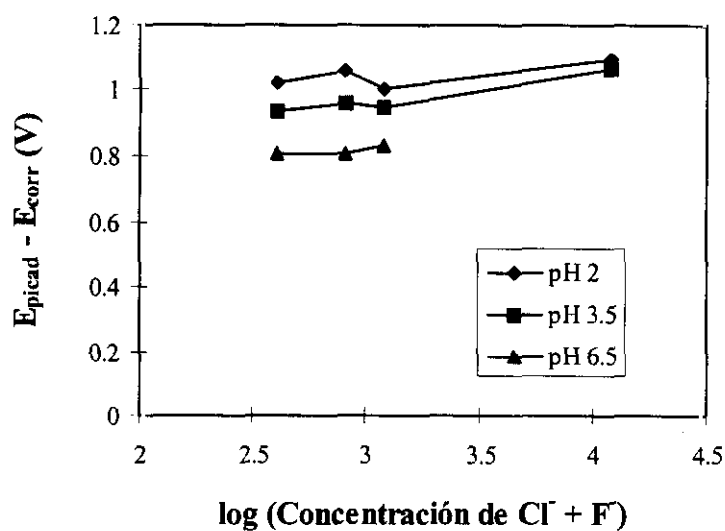


Figura 99. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

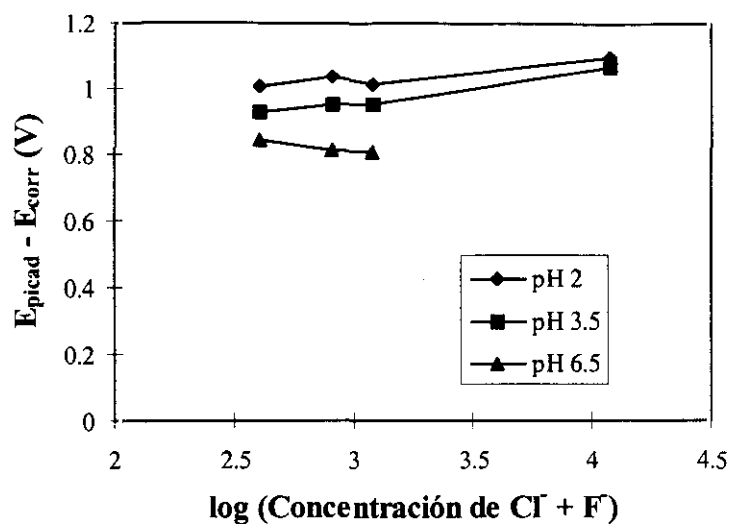


Figura 100. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

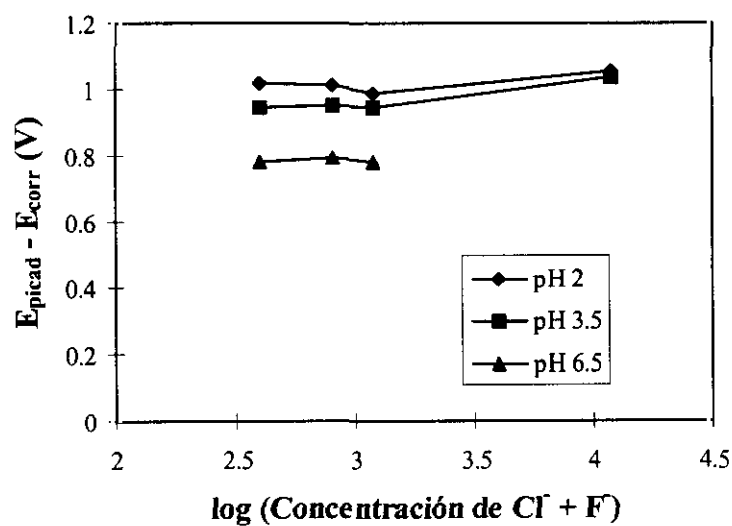


Figura 101. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

D) DISCUSIÓN

D.1. INFLUENCIA DEL pH

En los apartados anteriores (B y C) se ha podido comprobar como al aumentar el pH de la solución agresiva, desde 2 a 6.5, se produce una disminución del potencial de picadura, del potencial de repasivación y de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión y un aumento de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación.

El ataque por picadura en el material A se inicia con la rotura local de la capa pasiva, producida por los iones agresivos presentes en el medio, en este caso iones cloruro e iones fluoruro, generándose una celda activa-pasiva donde la velocidad de disolución de la zona anódica es muy elevada debido a la diferencia de áreas entre la región anódica (zona desprovista de capa pasiva) y la catódica.

La capa pasiva más estable se encuentra en las regiones donde no tiene lugar la rotura local. Cuando aumenta el nivel de acidez del electrolito (pH 2), el material alcanza la región de corrosión de su diagrama de Pourbaix (53), dando lugar a una reducción de la estabilidad de la capa pasiva. En estas condiciones, el fenómeno de corrosión generalizada está favorecido, reduciéndose la actividad de la celda activa-pasiva lo que se refleja en un aumento del E_{picad} y E_r . Por el contrario, cuando el pH aumenta (pH 3.5 y 6.5), la actividad de la celda activa-pasiva es mayor y el ataque local está más favorecido, dando lugar a una reducción de E_{picad} y E_r .

D.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y FLUORUROS

La expresión que relaciona el E_{picad} y E_r con la concentración de ion agresivo (A^-) presente en el medio es del tipo:

$$E_{picad}, E_r = A + B \log [A^-] \quad (4)$$

donde A y B son constantes que dependen, fundamentalmente, del material y de la posible presencia de otros aniones en el medio.

Cuando la concentración de anión agresivo, en este caso iones Cl^- , en la solución aumenta, los valores de E_{pic} y E_r disminuyen. Se produce una migración iónica de los aniones Cl^- , provocada por el aumento local de la concentración de H^+ en el interior de la picadura, y se alcanza la concentración crítica de iones agresivos en el interior de la cavidad. La disminución del pH proviene de reacciones de hidrólisis del catión generado en la reacción anódica.

Cuando en el medio están presentes iones cloruro e iones fluoruros, no se ha estudiado si la expresión anterior es válida. En vista a los resultados experimentales obtenidos, se puede establecer que para concentraciones de 400, 800 y 1200 ppm de iones agresivos, dicha expresión se cumple. Al aumentar la concentración de estos iones disminuyen los valores de potencial de picadura y potencial de repasivación.

Para la mayor concentración estudiada, 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros, se produce un ligero aumento de los valores de potencial de picadura y potencial de repasivación respecto a los valores obtenidos a menores concentraciones. Este aumento puede ser justificado teniendo en cuenta que a estas concentraciones tan altas no se alcanzan diferencias relevantes en la concentración de anión agresivo entre el interior de la cavidad y el seno del electrolito, lo que reduce el riesgo de progreso de la picadura.

En la tabla 22 se muestra el valor medio de los coeficientes A y B calculados de manera semejante a los coeficientes correspondientes a las disoluciones de cloruros. Las expresiones que relacionan el potencial de picadura y el potencial de repasivación con el logaritmo de la concentración de aniones agresivos, para el material A, serían:

$$E_{\text{picad}} = 0.85 - 0.044 \log [A^-] \quad (5)$$

$$E_r = 0.87 - 0.045 \log [A^-] \quad (6)$$

Estas expresiones son válidas para todas las concentraciones de cloruros-fluoruros ensayadas excepto para la de 12000 ppm, ya que a este valor de concentración el fenómeno de corrosión generalizada adquiere importancia.

	PICADURA	REPASIVACIÓN
\bar{A}	0.85	0.87
\bar{B}	-0.044	-0.045

Tabla 22. Valor medio de los coeficientes A y B para el material A en disoluciones de mezclas cloruros-fluoruros.

D.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Según se muestra en el apartado B), el aumento de la temperatura de las disoluciones agresivas produce una ligera disminución del valor del potencial de picadura y del potencial de repasivación y un ligero aumento de la tendencia a la nucleación de picaduras y al crecimiento de las mismas.

Los ensayos se realizaron a temperaturas relativamente bajas, como son 293, 298, 303 y 308 K (20, 25, 30 y 35°C), ya que el material presentaba corrosión por picadura a la menor de las temperaturas ensayadas. A estas temperaturas el material presenta un relativo buen comportamiento, teniendo en cuenta que las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión varían entre 1.1 y 0.77 V y las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación se sitúan entre 0 y 0.1 V. En estas condiciones tanto la tendencia a la nucleación de picaduras como al crecimiento de las mismas es baja.

E) ESTUDIO MICROSCOPICO DE LAS PICADURAS

Las probetas se observan en el microscopio óptico y electrónico de barrido, después de ser ensayadas electroquímicamente a las diferentes concentraciones de cloruros y fluoruros (400, 800, 1200 y 12000 ppm), pH (2, 3.5 y 6.5) y temperaturas, con el fin de estudiar las características morfológicas, tamaño y distribución de las picaduras.

Cuando se produce este tipo de corrosión localizada, se observa como, para un mismo valor de concentración y pH, al aumentar la temperatura aumenta el número de picaduras presentes en la superficie de la probeta, así como su tamaño. En la figura 102a se muestra el aspecto que presenta la superficie del material ensayado electroquímicamente a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2 y tres temperaturas diferentes, 293, 298, y 303 K (20, 25 y 30°C). En la fotografía C), que corresponde a la mayor temperatura ensayada se observa como las picaduras han aumentado ligeramente de tamaño respecto a las que aparecen en A) y B).

En las figuras 102b y 102c se muestra el estado de la superficie del material A después de ser ensayado electroquímicamente a polarización cíclica a 308 K (35°C) y diferentes pH, a concentraciones de cloruros y fluoruros de 800 y 12000 ppm, respectivamente.

A la menor concentración de iones agresivos se observan agrupaciones de picaduras en zonas localizadas de la superficie de la probeta a los tres pH ensayados y a la temperatura de 308 K (figura 102b).

A la mayor concentración de iones agresivos y 308 K se presenta en la figura 102c el aspecto que muestra el material A después de ser ensayado electroquímicamente a los tres pH. En la fotografía A), correspondiente a pH 2 aparecen numerosas picaduras diminutas a lo largo de toda la superficie del material y alguna de mayor tamaño formada por la unión de otras más pequeñas. A pH 3.5 la superficie del material muestra un aspecto similar a la fotografía anterior, pero con mayor número de picaduras grandes. En la fotografía C), a pH 6.5 se observa ataque generalizado en la superficie de la probeta.

En la figura 102d se muestra el aspecto que presenta el material A, ensayado electroquímicamente a 1200 y 12000 ppm de iones agresivos a pH 3.5 y 308 K, observado bajo SEM. En ambas figuras aparecen las superficies con numerosas picaduras de pequeño tamaño a 1000 X.

A 12000 ppm de iones agresivos y pH 6.5 se detecta la desaparición de las rayas de desbaste de la zona de la muestra que estuvo sumergida y un aspecto mate de la superficie que se asocia a un fenómeno de corrosión generalizada, ya que la

rama de descenso de la curva de polarización cíclica vuelve por la izquierda y por encima de la rama de ascenso (figura 80). La observación al microscopio electrónico de barrido muestran numerosas picaduras y unos precipitados de distintos tamaños, como se pone de manifiesto en la figura 102e correspondiente a 298 K.

Se realizó el análisis de los precipitados. Los elementos que los forman son Fe, Na y F, analizados mediante EDX.

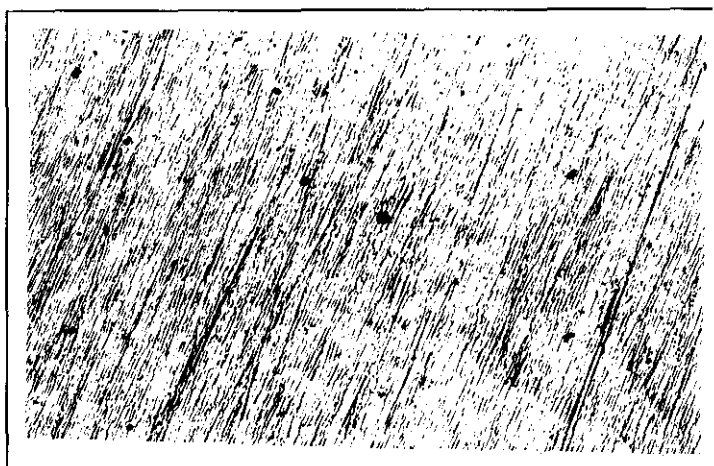
Para comprobar que tipo de compuesto podría haberse formado se realizó un análisis por difracción de rayos X de la muestra (figura 102f). Además de los picos correspondientes a la fase α y γ del hierro se detectó otro pico que de acuerdo con los elementos que podían entrar en su composición correspondía al Na_3FeF_6 .

En la bibliografía (142) este compuesto se encuentra en los barros anódicos que se generan en el estañado de acero en baños ácidos de haluros. También se ha encontrado (143) que este compuesto precipita a pH entre 4 y 4.5 en presencia de iones Na^+ cuando se produce la hidrólisis del Fe^{3+} en soluciones que contienen ZnSO_4 e iones F^- . Se ha comprobado que la presencia del FeF_6^{3-} inhibe la hidrólisis del Fe^{3+} .

Anteriormente se vió en los ensayos electroquímicos que a pH 6.5 y 12000 ppm de aniones agresivos no se producía corrosión por picadura. Al producirse el proceso de corrosión por picadura, se forman cationes Fe^{3+} que pasan a disolución, procedentes de la reacción anódica de corrosión. El ión F^- forma un complejo muy estable con el Fe^{3+} , impidiendo la hidrólisis del catión. Se forma el ion FeF_6^{3-} hasta que se agotan los iones F^- . Al seguirse produciendo Fe^{3+} se produce la acidificación debida a la reacción de hidrólisis, por lo que el pH se reduce en la película de líquido sobre el metal hasta valores de 4-4.5, en los que precipitan los cristales de Na_3FeF_6 sobre la superficie metálica.

Al evitarse parcialmente la hidrólisis del Fe^{3+} , no se produce la acidificación local, por lo que la picadura no progresa dando como resultado que se hable de un fenómeno de corrosión generalizada.

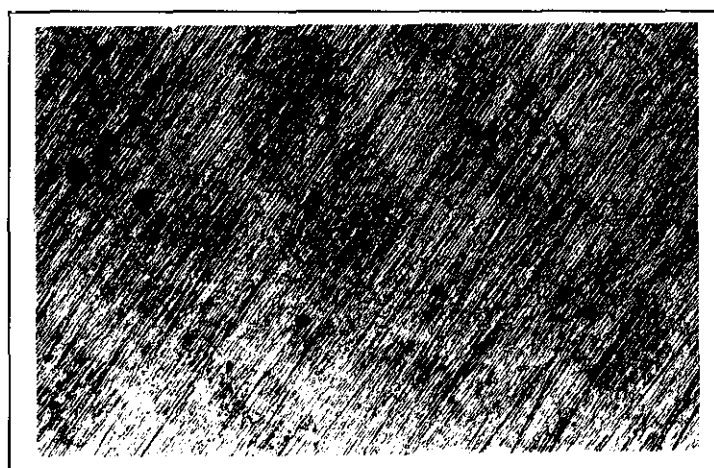
A los pH 2 y 3.5 no aparecen estos precipitados ya que no es posible alcanzar los valores de pH a los que precipita este compuesto (4-4.5).



(A)



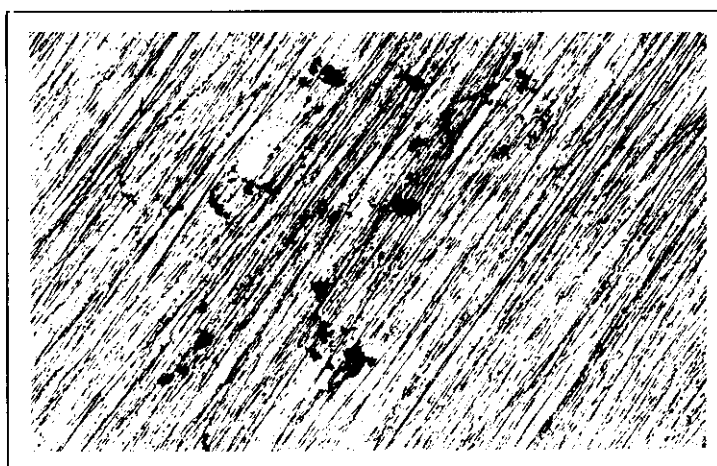
(B)



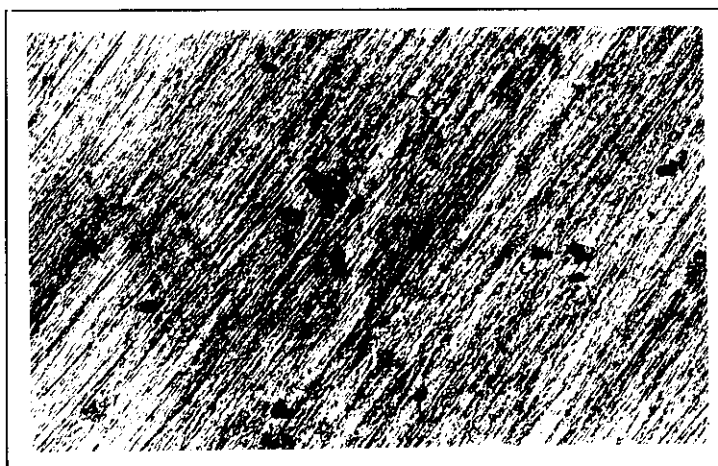
(C)

Figura 102a. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2. (100X)

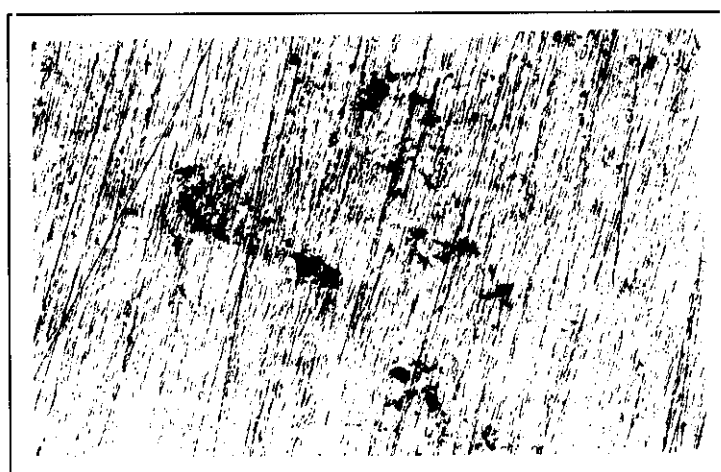
A) 298 K; B) 303 K; C) 308 K



(A)



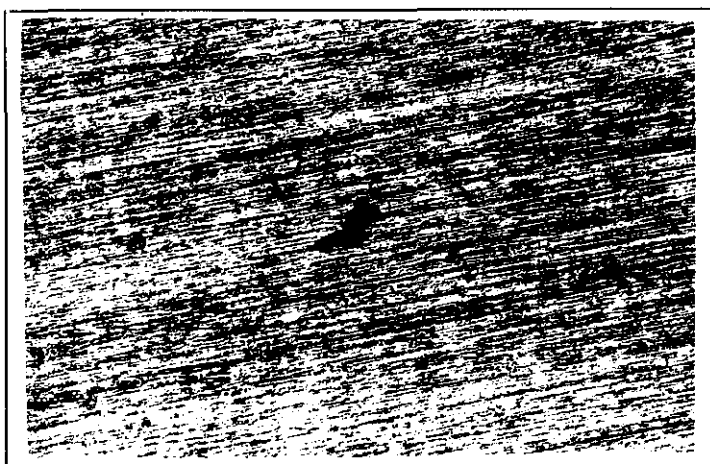
(B)



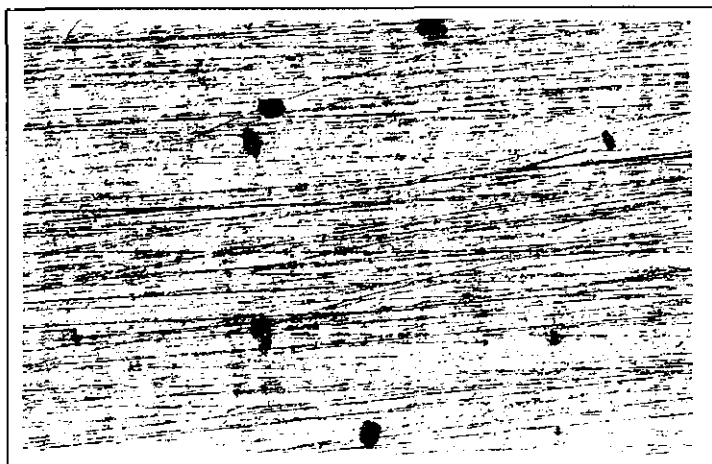
(C)

Figura 102b. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a 308 K. (188X)

A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5



(A)



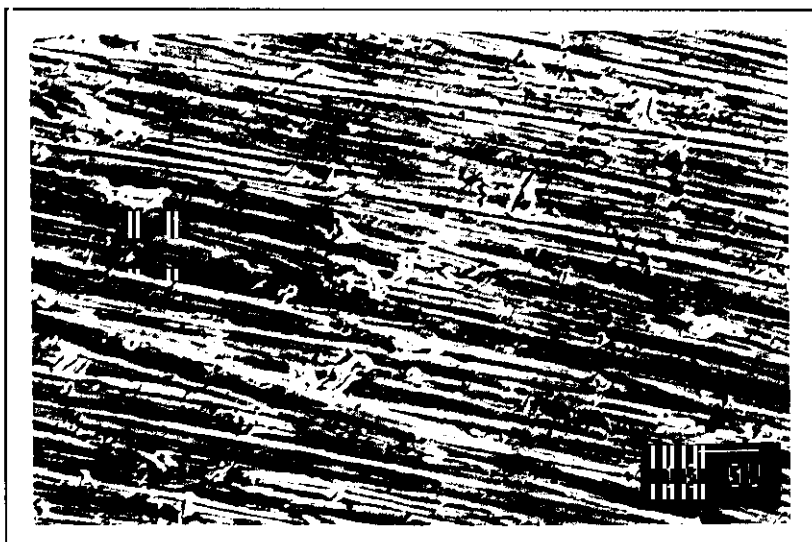
(B)



(C)

Figura 102c. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros a 308 K. (100X)

A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5



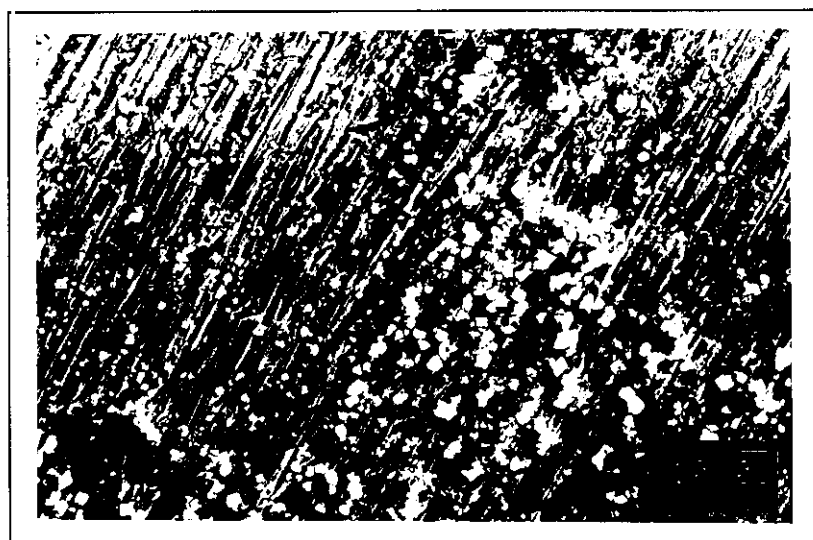
(A)



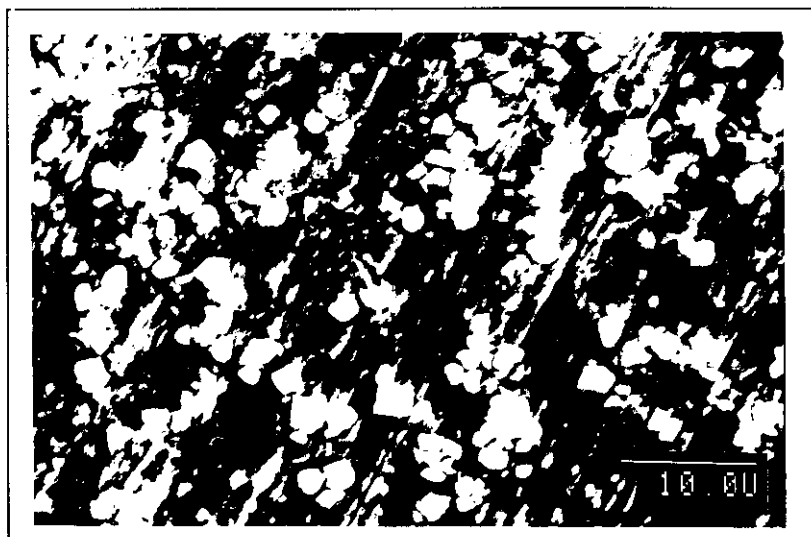
(B)

Figura 102d. Aspecto de la superficie del material A, observado bajo SEM a 1000X, sometido a polarización cíclica a pH 3.5 y 308 K para concentraciones de cloruros y fluoruros de:

A) 1200 ppm; B) 12000 ppm



(A)



(B)

Figura 102e. Aspecto de la superficie del material A, observado bajo SEM, sometido a polarización cíclica a pH 6.5 y 298 K para concentraciones de 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

A) 1200 X; B) 2200 X

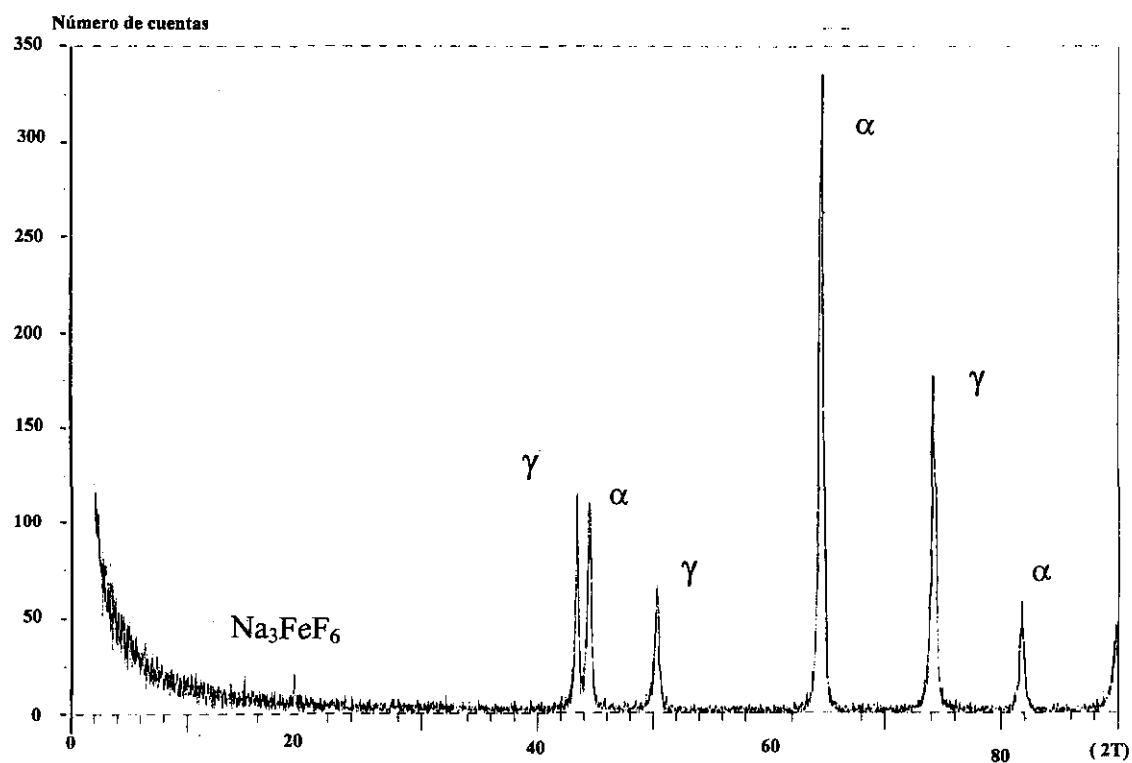


Figura 102f. Difractograma de la muestra de material A ensayado electroquímicamente a 12000 ppm de cloruro-fluoruro y pH 6.5 a 298 K.

3.1.2 ENSAYOS DE RESQUICIO

3.1.2.1 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

3.1.2.1.1 DISOLUCIONES DE CLORUROS

Una vez realizadas las curvas de polarización cíclica a 200, 400, 600 y 6000 ppm de cloruros a los pH 2, 3.5 y 6.5 se determinó que se produce corrosión en resquicio, y se establecieron los valores del potencial de resquicio, el potencial de repasivación y el potencial de corrosión. Asimismo se calculan las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión.

A) TEMPERATURA CRÍTICA DE RESQUICIO

En la tabla 23 se muestran las temperaturas críticas de resquicio con sus correspondientes potenciales de resquicio y repasivación, calculados para los diferentes medios ensayados. E_{resq} representa el límite por encima del cual se produce ataque en resquicio, mientras que E_r se refiere al límite por debajo del cual el metal permanece pasivo.

TCR (K)	Cl ⁻ (ppm)	pH	E_{resq} (V)	E_r (V)
363	200	2	0.82	0.79
348	200	3.5	1.2	1.15
343	200	6.5	1.16	1.16
358	400	2	0.82	0.82
338	400	3.5	1.1	1.08
333	400	6.5	1.25	1.12
353	600	2	0.81	0.81
333	600	3.5	1.15	1.15
328	600	6.5	1.26	1.23
338	6000	2	1.1	1.1
298	6000	3.5	1.1	1.02
< 298	6000	6.5	-	-

Tabla 23. Valores de temperatura crítica de resquicio (TCR), potencial de resquicio y potencial de repasivación.

En general se observa que la temperatura crítica de resquicio va disminuyendo al aumentar la concentración de cloruros y el valor de pH. Para la concentración de 6000 ppm de Cl^- a pH 6.5, la temperatura crítica de resquicio se encuentra por debajo de 298 K (25°C).

B) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL pH

Para estudiar la influencia de la temperatura y del pH en la resistencia a la corrosión en resquicio del material A se realizaron, para cada concentración de cloruro estudiadas, las siguientes representaciones gráficas: Potencial de picadura, potencial de repasivación, diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión, todo ello en función de la temperatura.

B.1 200 ppm de Cl^-

Al igual que se realizó en los ensayos electroquímicos de picadura se representa en la figura 103, la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura para 200 ppm de Cl^- y a diferentes valores de pH, con el fin de establecer la influencia de la temperatura. El potencial de resquicio tiende hacia valores más activos a medida que la temperatura aumenta. Para una misma temperatura, se puede observar que el potencial de resquicio disminuye al aumentar el pH.

En la figura 104, se observa como el aumento de temperatura provoca una disminución del potencial de repasivación del material A, cuando éste sufre ataque por resquicio. De igual manera se puede ver en la figura 103 que, para una misma temperatura, el potencial de repasivación es inferior cuanto mayor es el pH.

La diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura se representa en la figura 105. El ataque por resquicio se hace más acusado conforme aumenta la temperatura lo que se refleja en un aumento progresivo de la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{r}}$.

Se muestran, en la figura 106, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a diferentes valores de pH a 200 ppm de Cl^- . Al aumentar la temperatura y el pH, las diferencias $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuyen. La tendencia a producirse ataque por resquicio es mayor conforme la temperatura y el pH del medio aumentan.

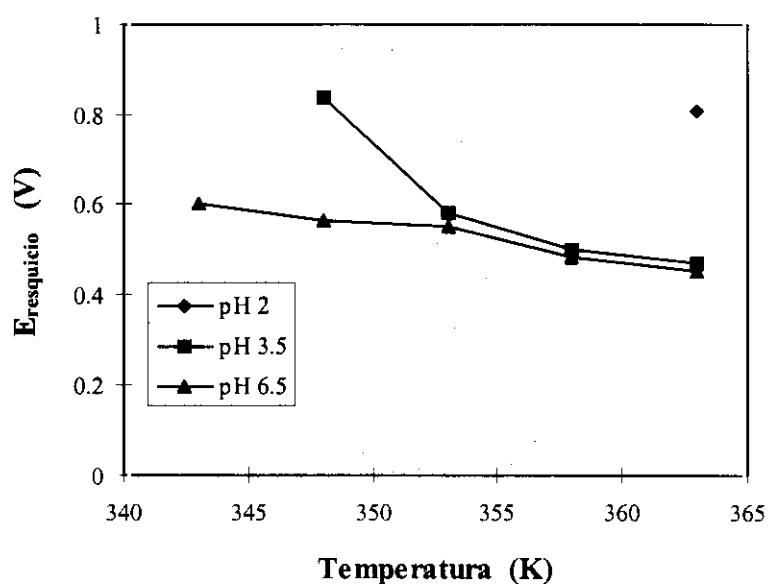


Figura 103. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

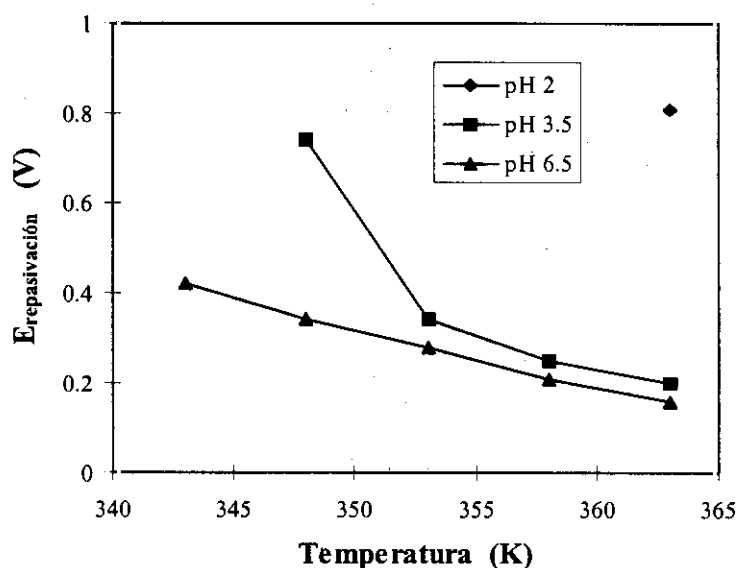


Figura 104. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

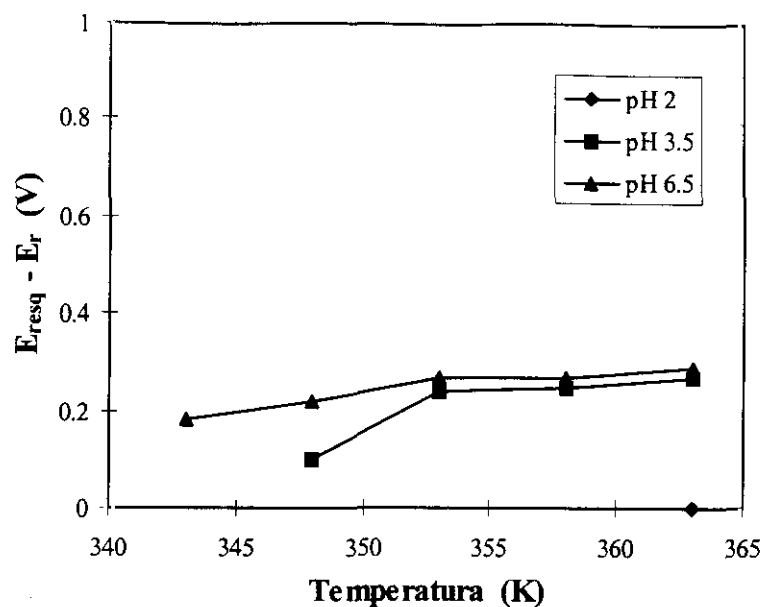


Figura 105. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

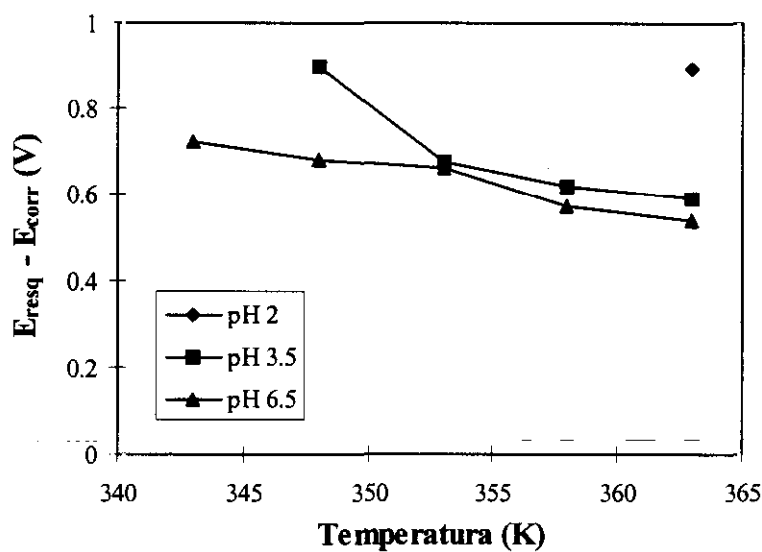


Figura 106. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

B.2 400 ppm de Cl^-

La variación del potencial de resquicio en función de la temperatura para 400 ppm de Cl^- se representa en la figura 107. Se observa que el potencial de resquicio tiende hacia valores más activos conforme la temperatura aumenta. Al aumentar el pH, el potencial de resquicio, para una misma temperatura, disminuye.

En la figura 108 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para una concentración de Cl^- de 400 ppm a diferentes valores de pH. Se puede observar como el potencial de repasivación tiende hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura y el pH, de manera similar a lo observado para el potencial de resquicio.

La variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura se muestra en la figura 109. Al aumentar la temperatura, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación se hacen mayores, al igual que ocurría para la concentración de 200 ppm de Cl^- (figura 105). A bajas temperaturas, el material, a pesar de sufrir ataque por resquicio, tiene gran capacidad de repasivación. Al aumentar la temperatura, la capacidad de repasivación disminuye y el ataque por resquicio sigue progresando.

La figura 110 muestra las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- y diferentes valores de pH. Se observa como al aumentar la temperatura, las diferencias $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuyen, para un valor de pH constante. De igual manera, para un valor constante de temperatura, al aumentar el pH se observa la misma tendencia de $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ a disminuir, aunque a valores de pH 3.5 y 6.5, las diferencias son prácticamente similares, a partir de 348 K (75°C). Al aumentar la temperatura y el pH la tendencia a producirse ataque por resquicio también aumenta.

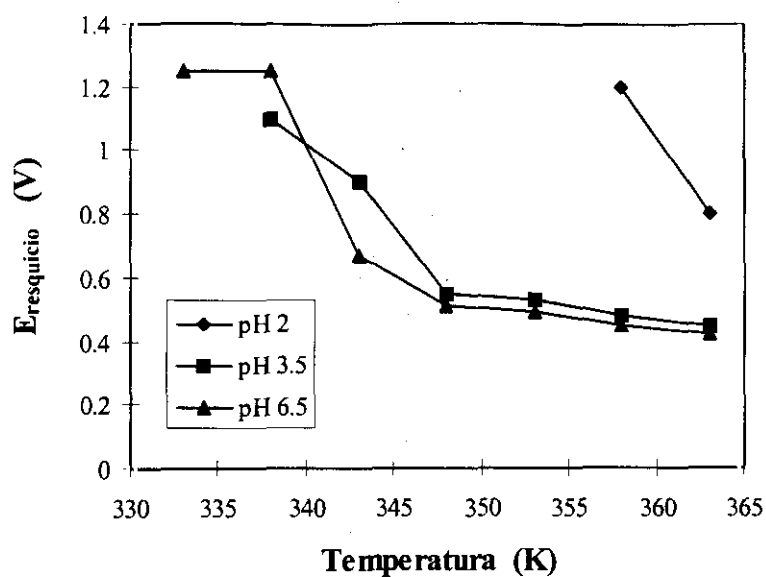


Figura 107. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

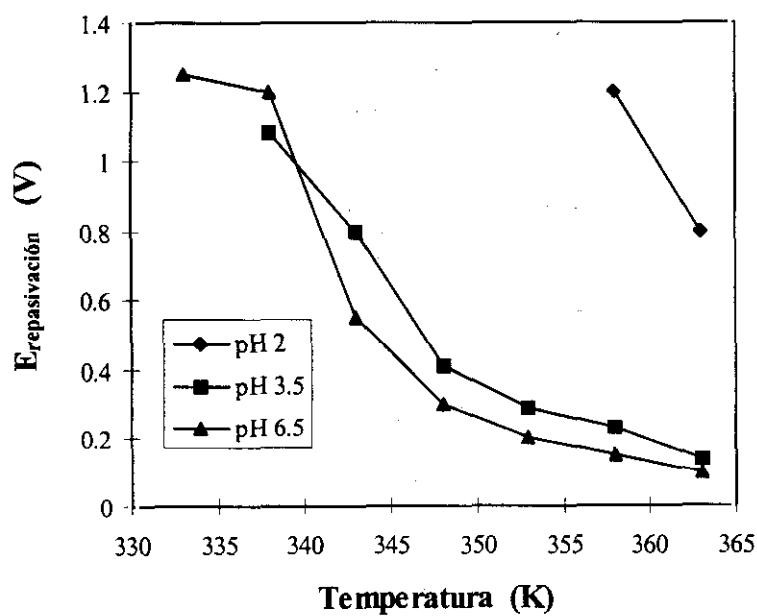


Figura 108. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

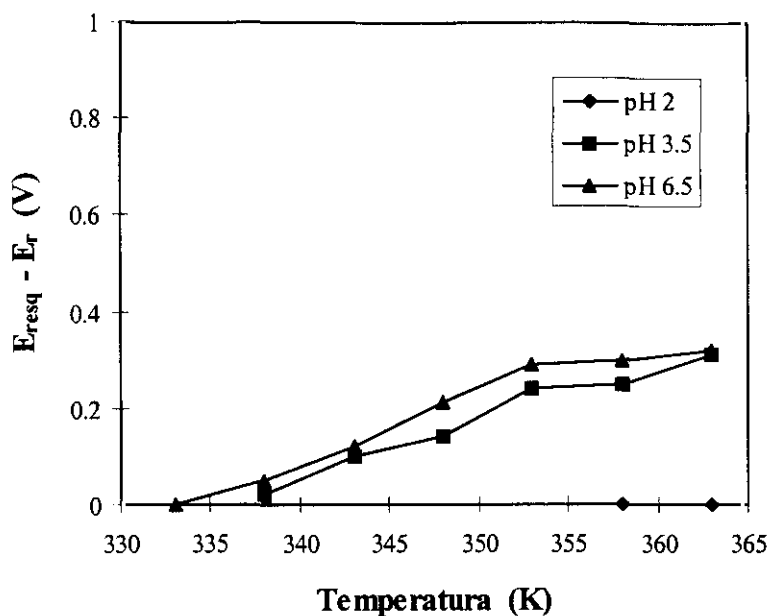


Figura 109. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

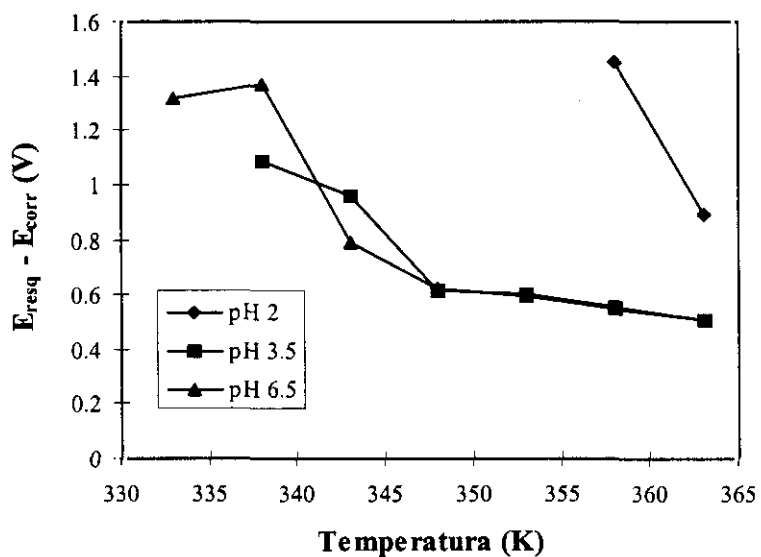


Figura 110. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

B.3 600 ppm de Cl^-

A continuación se muestran las gráficas realizadas cuando el material opera a una concentración de 600 ppm de cloruros con objeto de estudiar la influencia de la temperatura y el pH en los diferentes parámetros característicos del ataque en resquicio.

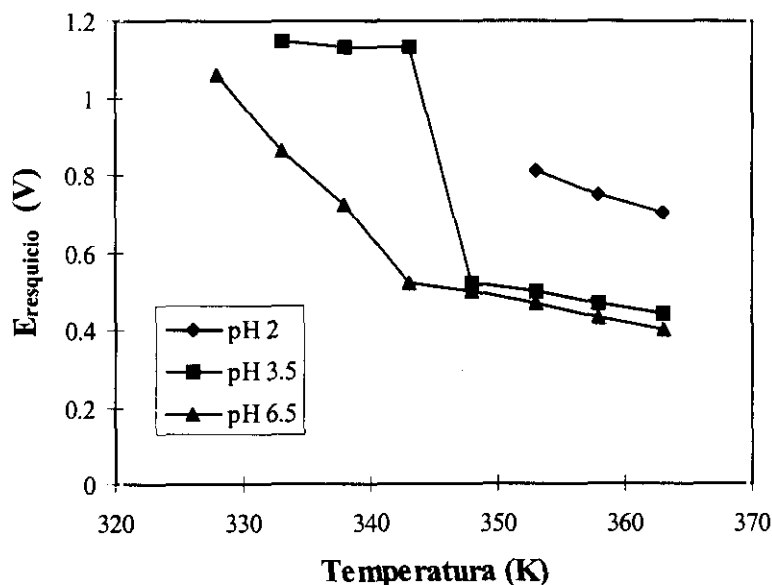


Figura 111. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

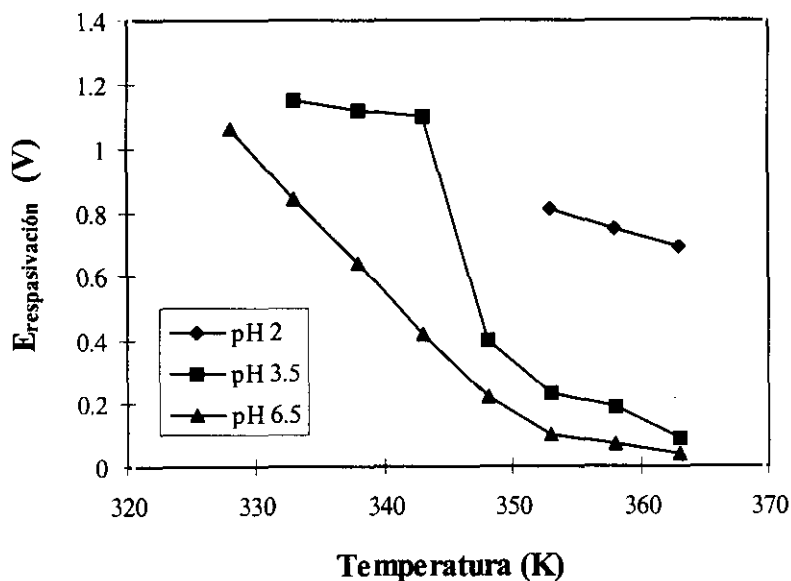


Figura 112. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

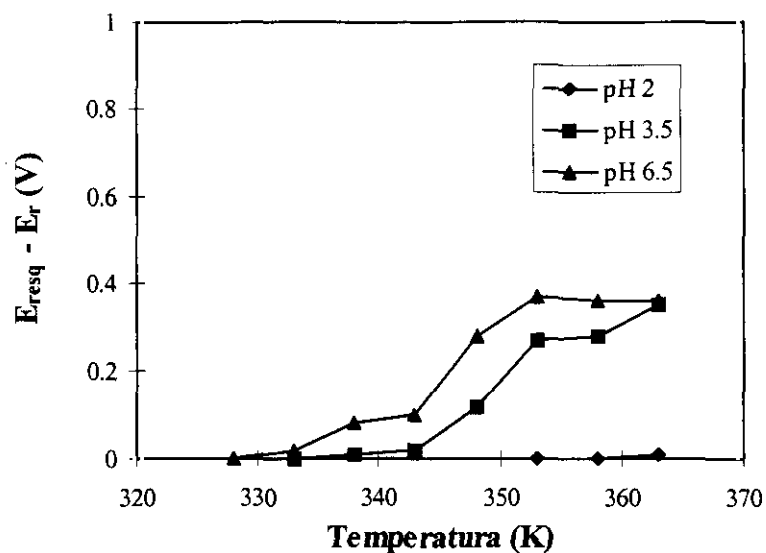


Figura 113. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

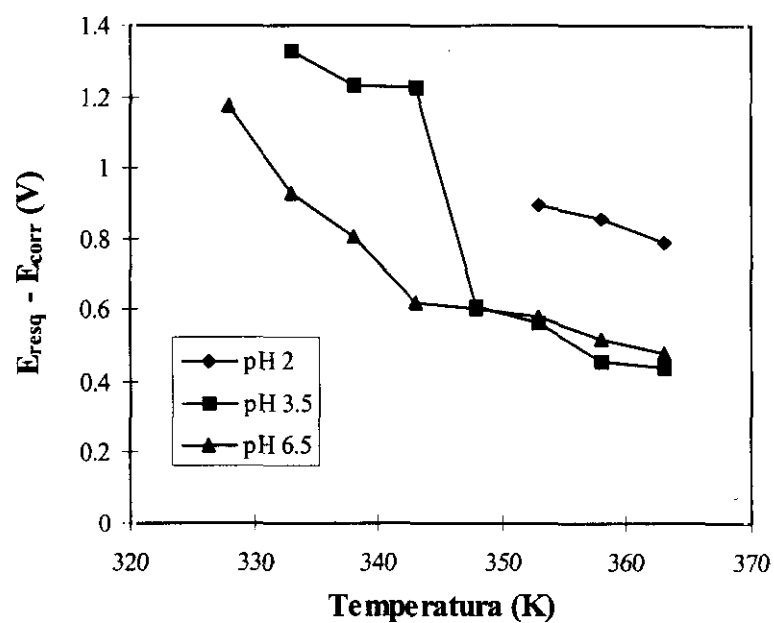


Figura 114. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

En la figura 111 se representa la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura para una concentración de 600 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH. Se observa como el potencial de resquicio tiende hacia valores más activos a medida que aumenta la temperatura, para una concentración de 600 ppm de Cl^- . Para una misma temperatura, a medida que aumenta el pH el potencial de resquicio disminuye.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para una concentración de 600 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH se muestra en la figura 112. Se observa como la capacidad de repasivación del material A disminuye con la temperatura y con el aumento de pH.

La figura 113 muestra la variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación para una concentración de 600 ppm de Cl^- y diferentes valores de pH en función de la temperatura. Se puede observar como a bajas temperaturas estas diferencias se aproximan a cero, lo cual significa que el potencial de resquicio y de repasivación se encuentran muy cercanos. Si la probeta sufre ataque en resquicio tiene una elevada capacidad de repasivación. Al aumentar la temperatura y el pH estas diferencias se hacen mayores, por lo que cada vez es más difícil que se produzca la repasivación.

La diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a diferentes valores de pH para 600 ppm de Cl^- se muestra en la figura 114. Para un valor de pH constante, se aprecia como la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuye conforme la temperatura aumenta. Para un valor de temperatura constante se observa como al aumentar el pH, disminuye el valor de la diferencia, aunque a partir de 348 K (75°C), los valores $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ son muy similares para los pH 3.5 y 6.5. Se puede concluir que al aumentar la temperatura y el pH del medio la tendencia a producirse ataque por resquicio también aumenta.

B.4 6000 ppm Cl^-

Para una concentración de 6000 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH, la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura se representa en la figura 115. Se observa como el potencial de resquicio tiende hacia valores más activos a medida que aumenta la temperatura. Respecto al pH, para una misma temperatura el potencial de resquicio es inferior cuando aumenta el pH.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para 6000 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH se muestra en la figura 116. Se observa como el potencial de repasivación varía con la temperatura de manera similar al potencial de resquicio, de manera que conforme aumenta la temperatura tiende hacia valores más negativos. Esta concentración es la más agresiva de las ensayadas y la capacidad de repasivación del material A disminuye considerablemente a partir de 348 K (75 °C). Al aumentar el pH, se puede ver como el potencial de repasivación es inferior, para un mismo valor de temperatura.

En la figura 117, se representa la variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura para una concentración de 6000 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH. Las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación se hacen mayores al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas, las diferencias son pequeñas y cercanas a cero; los potenciales de resquicio y repasivación son elevados y se encuentran cercanos, con lo cual si la probeta sufre ataque por resquicio tiene una elevada capacidad de repasivación. Al aumentar la temperatura estos valores disminuyen y se encuentran más alejados; el material sí sufre ataque en resquicio y éste progresa con facilidad dada la baja tendencia a la repasivación.

Para la concentración de 6000 ppm de Cl^- y diferentes valores de pH, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura se muestran en la figura 118. Se aprecia como $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuye conforme la temperatura aumenta; cuando el pH aumenta, se puede observar como los valores $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ son muy similares, para un valor de temperatura constante. A partir de 343 K (70°C), se observa un descenso brusco de $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$. Se puede decir

que la tendencia a producirse ataque por resquicio está favorecida al aumentar el pH y la temperatura, sobre todo a partir de 343 K.

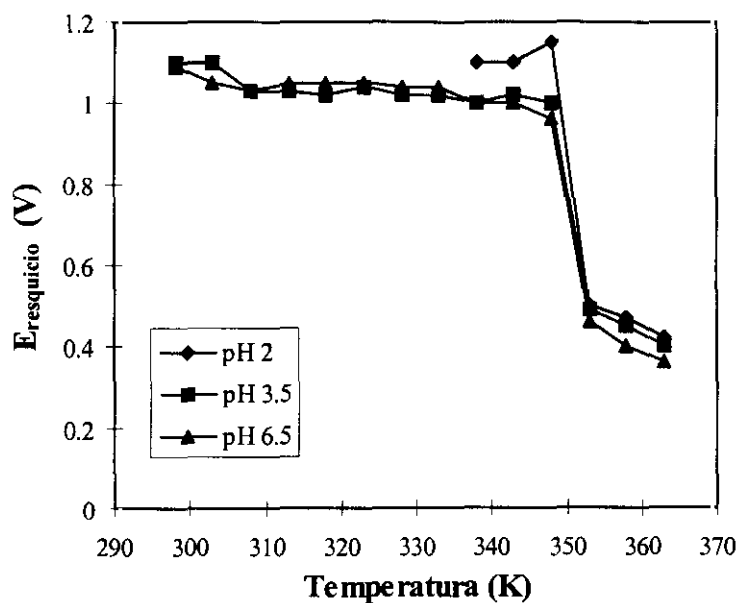


Figura 115. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

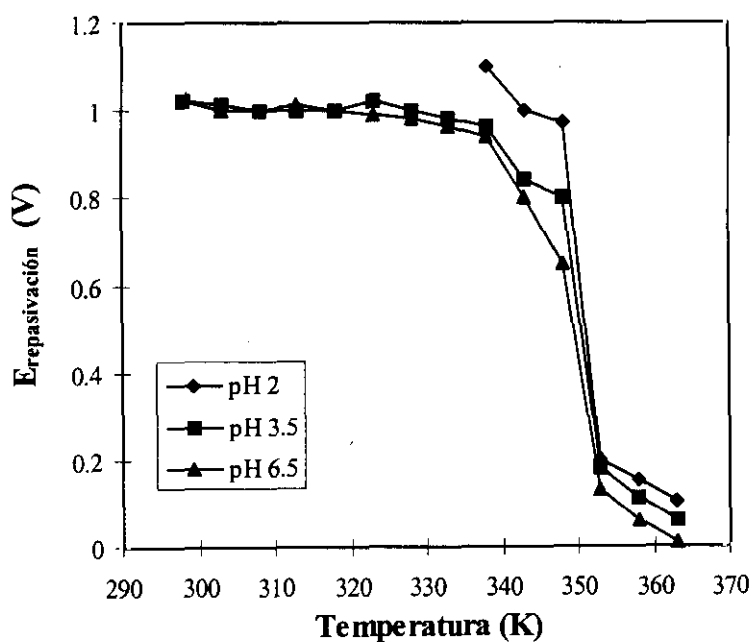


Figura 116. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

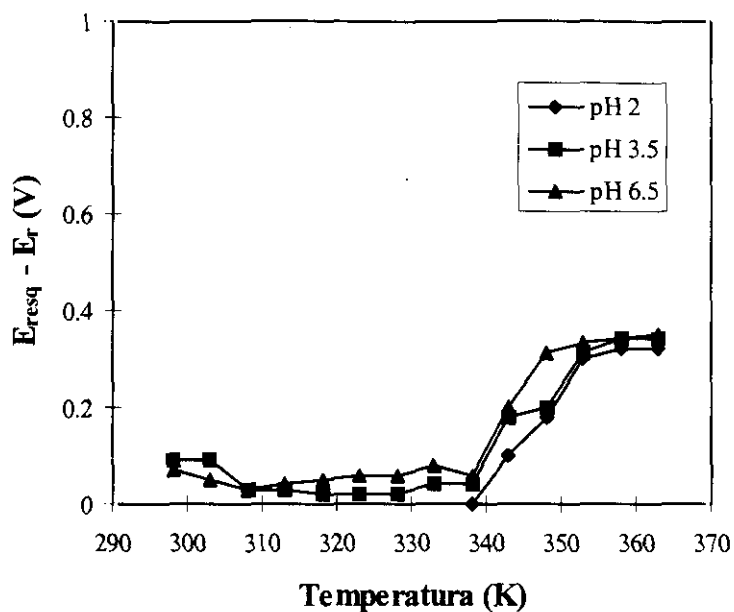


Figura 117. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

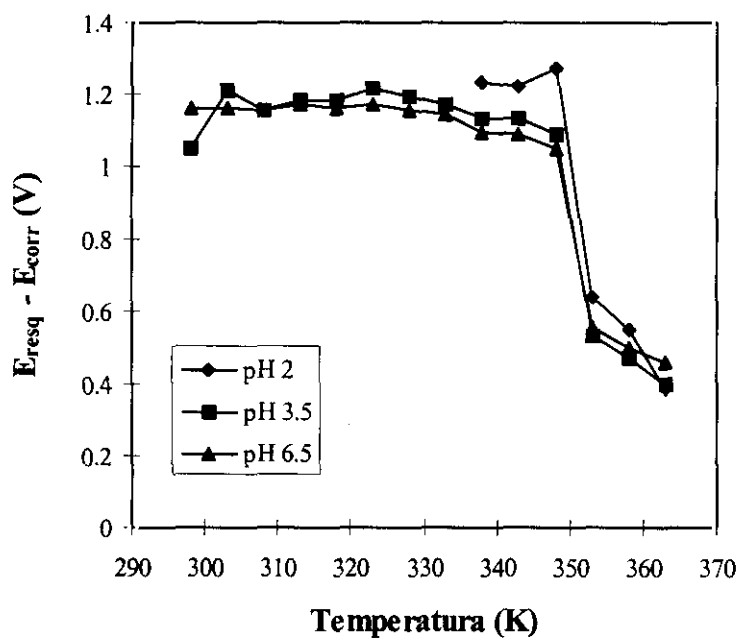


Figura 118. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

C) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y DEL pH

Para estudiar como afecta la concentración de cloruros en el potencial de resquicio, el potencial de repasivación y en las diferencias $E_{\text{resq}} - E_r$ y $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ se realizaron representaciones gráficas semejantes a las que aparecen en el apartado anterior, pero a diferentes concentraciones de cloruro manteniendo la temperatura constante. Las temperaturas a las que se realizaron son 353, 358 y 363 K.

En las figuras 119-121 se muestra la variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros a pH 2, 3.5 y 6.5 para las diferentes temperaturas de ensayo. Se observa como al aumentar la concentración de Cl^- , el potencial de resquicio tiende a disminuir hacia valores más activos. Para una misma concentración de Cl^- , el potencial de resquicio es menor cuanto mayor es el pH. Se observa una mayor disminución del potencial de resquicio al pasar de pH 2 a 3.5, mientras que al pasar de pH 3.5 a 6.5 los potenciales de resquicio son muy parecidos.

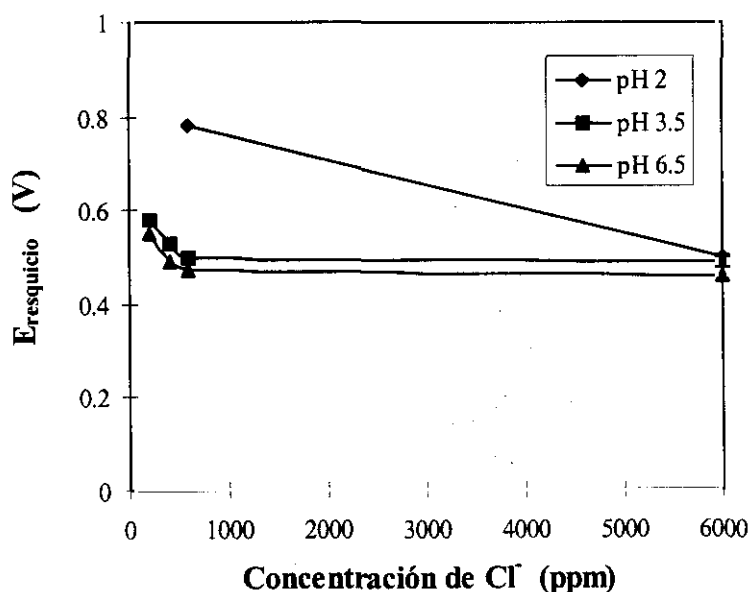


Figura 119. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de Cl^- para 353 K.

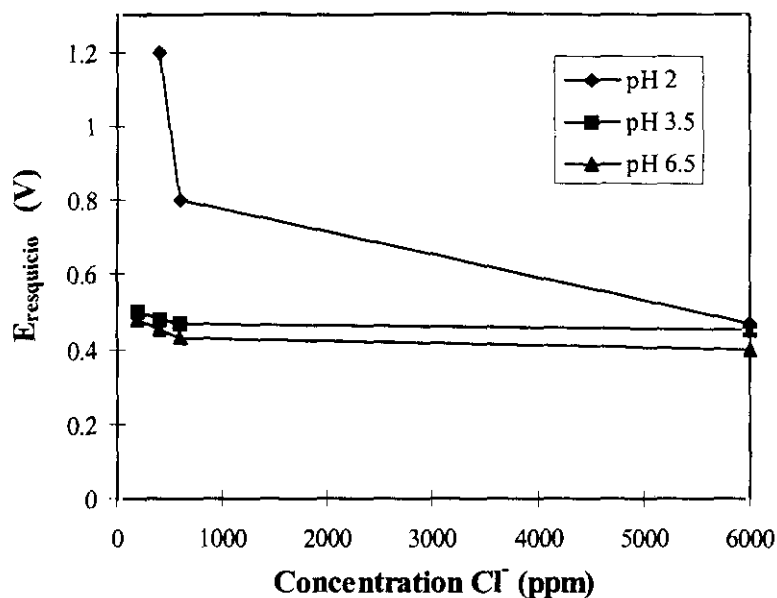


Figura 120. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de Cl^- para 358 K.

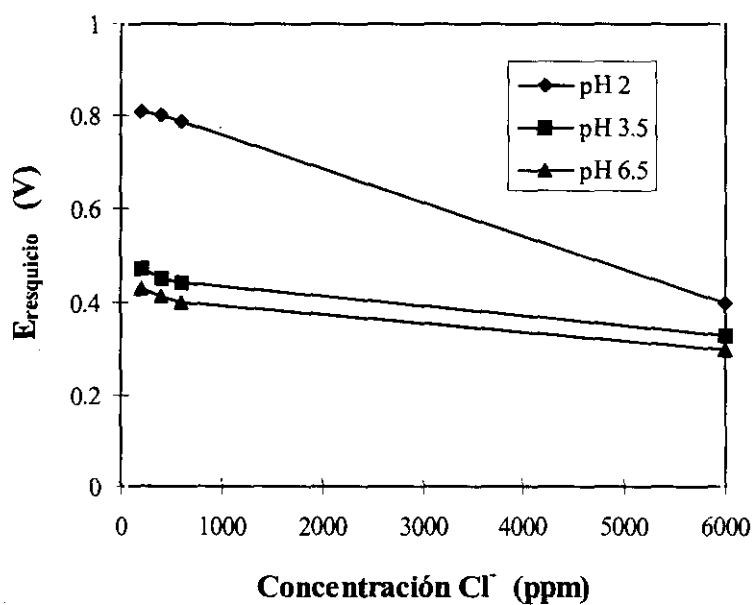


Figura 121. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de Cl^- para 363K.

La variación del potencial de repasivación en función de la concentración de iones agresivos a los tres pH de ensayo y diferentes temperaturas se muestra en las figuras 122-124. Al aumentar la concentración de Cl^- , se observa como el potencial de repasivación tiende hacia valores más activos. Así mismo el potencial de repasivación disminuye cuando aumenta el pH, observándose la mayor variación del potencial de repasivación al pasar de pH 2 a 3.5, mientras que a pH 3.5 y 6.5 los potenciales de repasivación son muy parecidos.

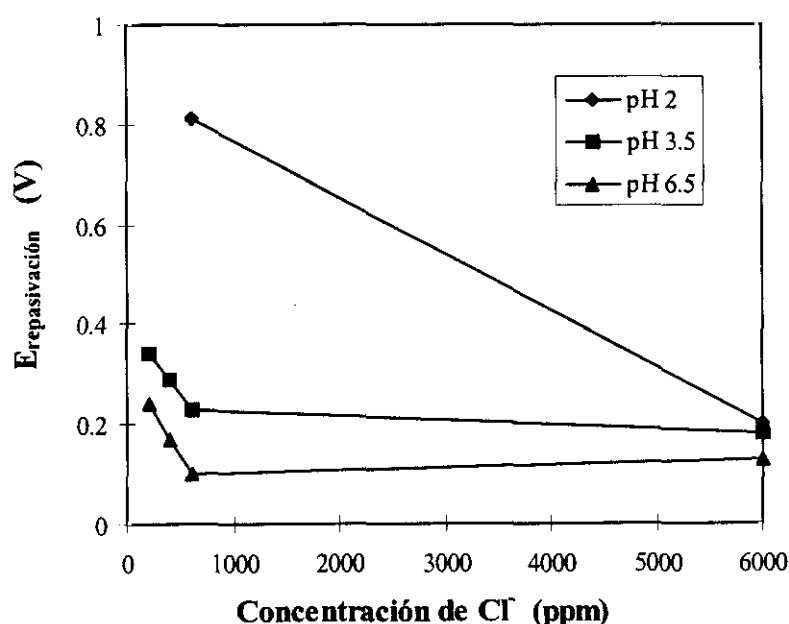


Figura 122. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 353 K.

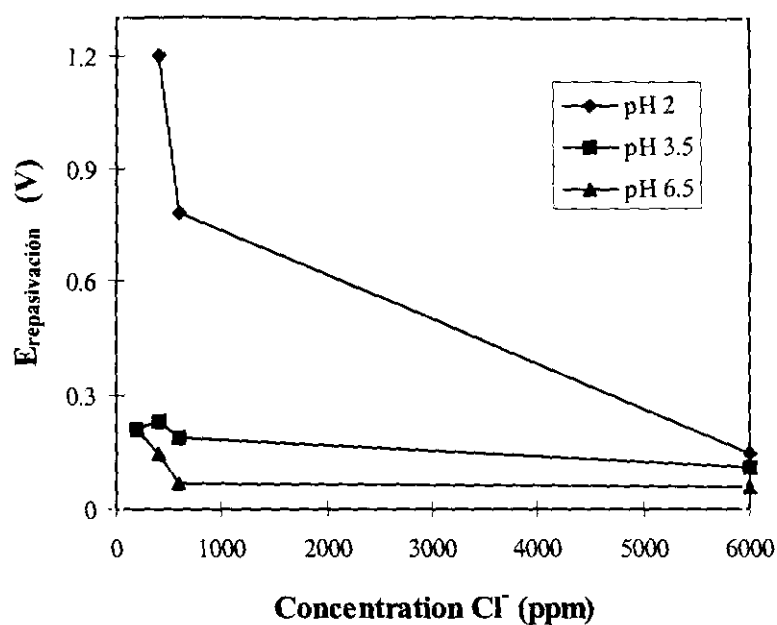


Figura 123. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 358 K.

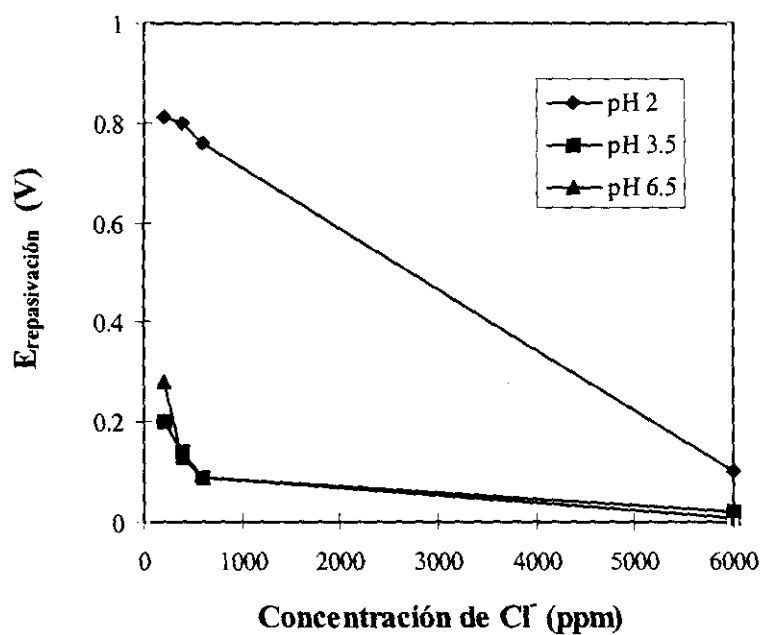


Figura 124. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 363 K.

En las figuras 125-127 se representa la variación de las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a las diferentes temperaturas y a los tres pH ensayados. En general se observa como al aumentar la concentración de cloruros y el pH la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación se hace mayor. A bajas concentraciones de Cl^- , la diferencia $E_{\text{resq}} - E_r$ es pequeña y el material a pesar de sufrir ataque en resquicio tiene gran capacidad de repasivación. Conforme aumenta la concentración de Cl^- , la diferencia $E_{\text{resq}} - E_r$ aumenta por lo que el ataque sigue progresando. El material posee la mayor capacidad de repasivación a pH 2, mientras que a pH 3.5 y 6.5 muestra una capacidad de repasivación semejante y mucho menor. A la mayor concentración de cloruros la capacidad de repasivación no se ve afectada por el aumento del pH y prácticamente se comporta igual a los tres pH ensayados.

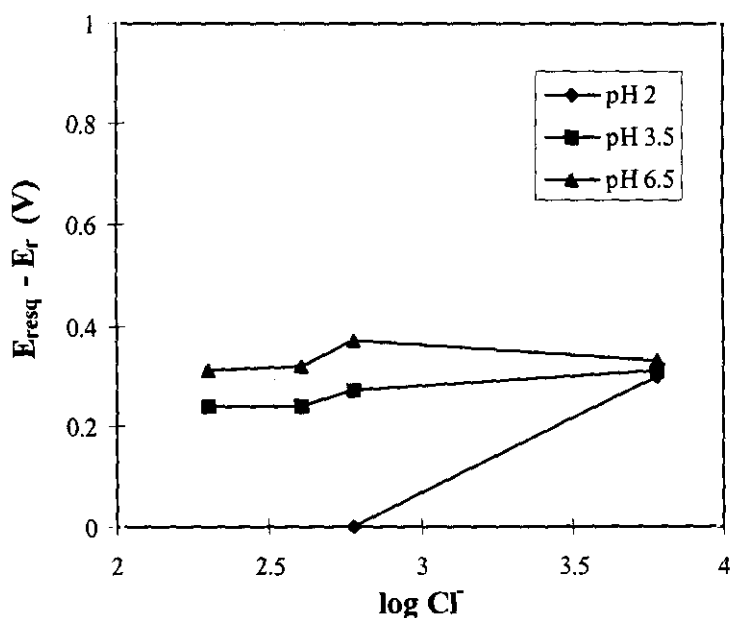


Figura 125. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 353 K.

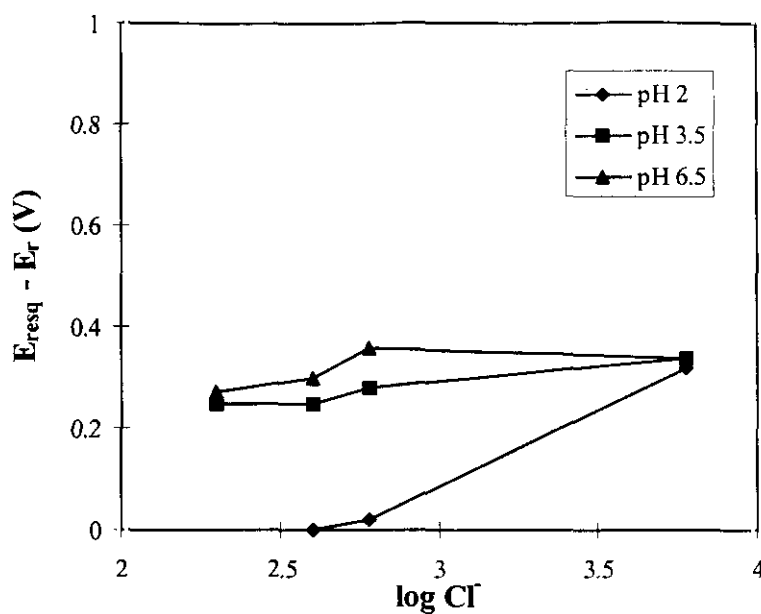


Figura 126. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 358 K.

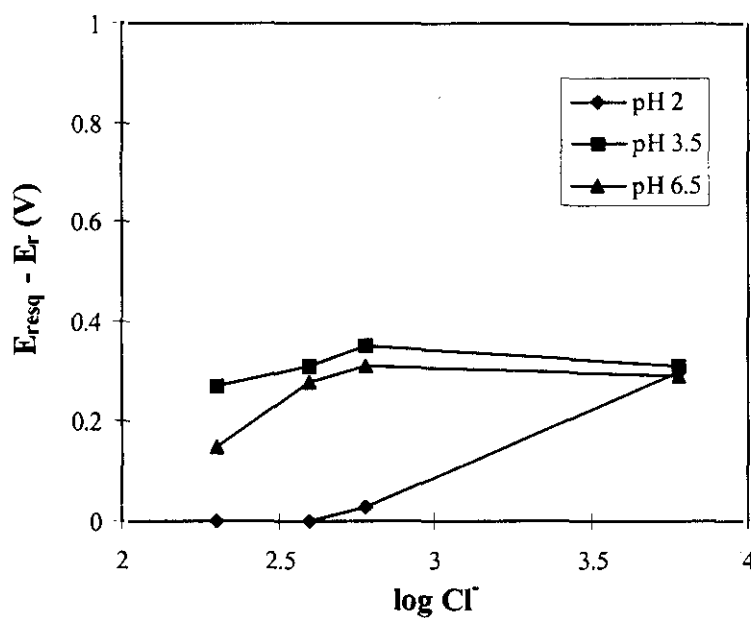


Figura 127. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 363 K.

Para estudiar la influencia de la concentración de cloruros en la tendencia al inicio o nucleación del ataque por resquicio se representan en las figuras 128-130 la variación de las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de iones agresivos a los tres pH y a las diferentes temperaturas de ensayo. Se observa que conforme aumenta la concentración de Cl^- , la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuye, para un valor de pH constante. Al mismo tiempo, para una concentración constante, $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuye al aumentar el pH. A pH 3.5 y 6.5, los valores $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ son muy similares y menores que a pH 2. El material A presenta mayor susceptibilidad al ataque por resquicio cuando aumenta la concentración de cloruros y el pH.

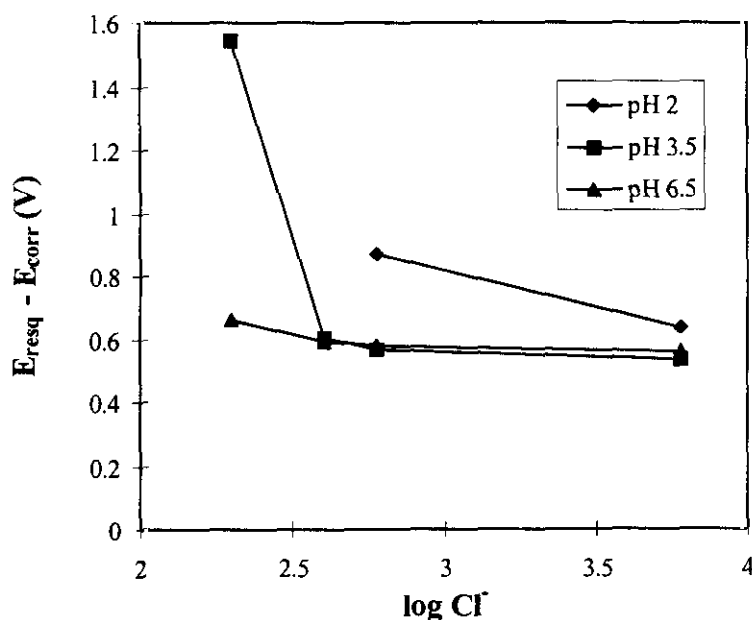


Figura 128. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 353 K.

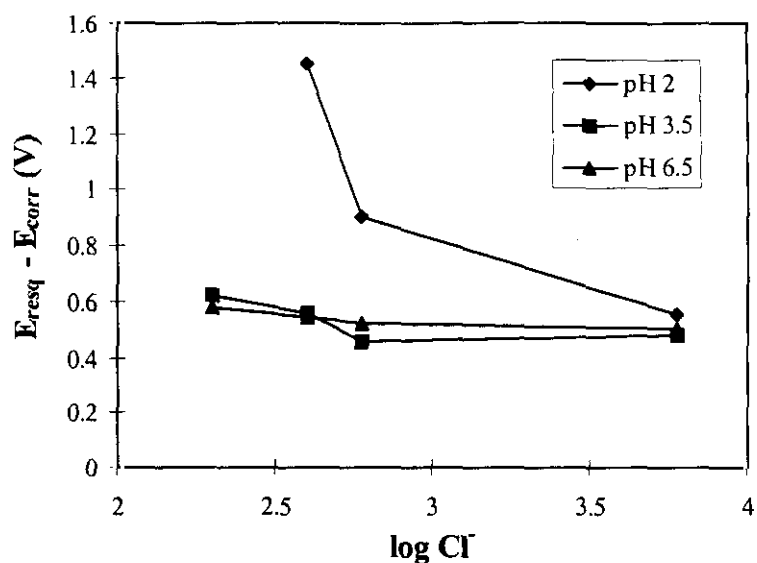


Figura 129. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 358 K.

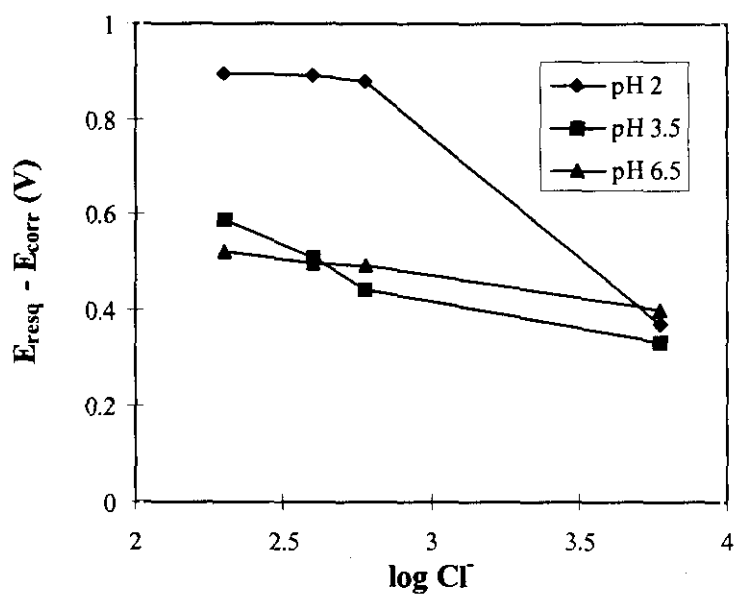


Figura 130. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 363 K.

D) DISCUSIÓN

D.1 INFLUENCIA DEL pH

Cuando una aleación pasivable, en la que aparece un resquicio, es sometida a una solución agresiva conteniendo Cl^- , el ataque por resquicio comienza habitualmente a través de un mecanismo de aireación diferencial. El resquicio actúa como zona anódica, debido a la existencia de un menor contenido en O_2 , y el resto de la aleación, con mayor contenido en O_2 actúa como cátodo. En el resquicio, la reacción catódica consume el O_2 existente y el proceso de difusión hace más lenta su entrada, lo que dificulta el mantenimiento, en esta zona, de una capa pasiva estable. Al tratarse de una aleación pasivable, la pila de aireación diferencial se convierte entonces en una pila activa-pasiva, con diferencias de potencial mayores. La salida de los cationes metálicos en la región anódica al electrolito produce una migración de los iones agresivos (Cl^-), desde la solución al resquicio, y la reacción de hidrólisis de los iones metálicos causan un incremento de la acidez y por lo tanto de la agresividad de la solución dentro del resquicio. En estas condiciones se impide la regeneración de la capa pasiva y se nuclean picaduras activas que crecen, formando áreas de ataque generalizado en la región desaireada.

Cuando la solución agresiva tiene un valor de pH bajo (pH 2), la aleación alcanza la región de corrosión de su diagrama de Pourbaix, la capa pasiva se disuelve lo que favorece el fenómeno de corrosión generalizada, y se produce un aumento del E_{resq} y E_r , ya que se reduce la actividad de la celda activa-pasiva. En el caso de aumentar el pH de la solución agresiva (pH 3.5 y 6.5), la actividad de la celda activa-pasiva es mayor y el ataque local está más favorecido, lo que se traduce en una disminución del E_{resq} y E_r , en un aumento de la diferencia $E_{\text{resq}} - E_r$ y en una disminución de la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$. Al aumentar el pH del medio ensayado, aumenta la tendencia a producirse el ataque en resquicio.

Al igual que la TCP, la TCR se comporta de manera semejante al variar el pH. Conforme aumenta el pH desde 2 a 6.5 la TCR disminuye, tal como se muestra en la figura 131. Se observa que las mayores variaciones de TCR se producen al pasar de pH 2 a 3.5, siendo de 15 K a 200 ppm, de 20 K a 400 y 600 ppm y de 40 K a

6000 ppm de cloruros, mientras que al pasar de pH 3.5 a 6.5 la variación de la TCR es mayor de 0 K a 6000 ppm de cloruros y de 5 K al resto de concentraciones.

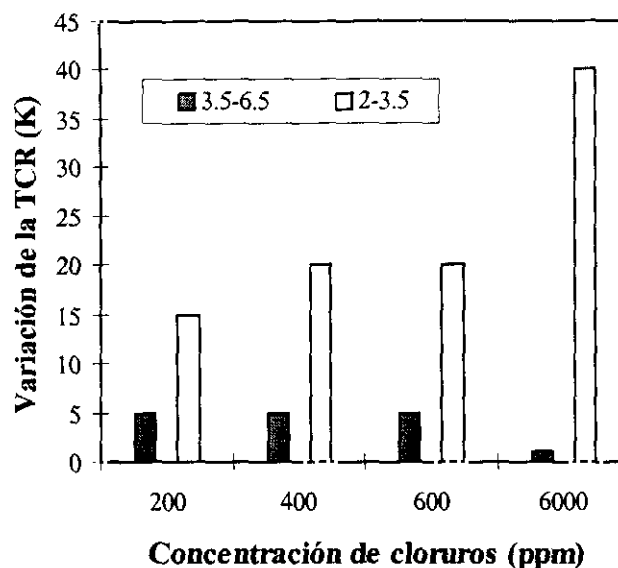


Figura 131. Variación de la TCR con el pH a 200, 400, 600 y 6000 ppm de cloruros.

D.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS

El E_{resq} y el E_r se relacionan con la concentración de anión agresivo, y en concreto con la concentración de cloruros, mediante la siguiente expresión:

$$E_{resq}, E_r = A + B \log [Cl] \quad (7)$$

siendo A y B constantes específicas que dependen fundamentalmente del material ensayado. En la tabla 23 se muestra el valor medio de estos coeficientes, de manera que la expresión (7), tanto para el potencial de resquicio como para el de repasivación, quedaría de la forma:

$$E_{resq} = 0.63 - 0.06 \log [Cl] \quad (8)$$

$$E_r = 0.50 - 0.11 \log [Cl] \quad (9)$$

	RESQUICIO	REPASIVACIÓN
\bar{A}	0.63	0.50
\bar{B}	-0.06	-0.11

Tabla 23. Valor medio de los coeficientes A y B para el material A en disoluciones de cloruros.

Se observa una disminución de E_{resq} y E_r al aumentar la concentración de iones cloruro, ya que a través de la migración iónica se alcanza antes la concentración crítica de aniones cloruro en el interior del resquicio. El potencial de repasivación disminuye más rápidamente, con el aumento de la concentración de iones agresivos, que el potencial de resquicio, según se observa en las expresiones (8) y (9).

La variación del potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- a diferentes valores de pH y 358 K se representa en las figuras 132 y 133, respectivamente. Se puede observar como para cada concentración de Cl^- ensayada, los potenciales representados disminuyen al aumentar el pH. Al pasar de pH 2 a 3.5 se produce una disminución significativa de ambos potenciales, mientras que a pH 3.5 y 6.5 los potenciales son muy semejantes. Para un valor de pH determinado, al aumentar la concentración de Cl^- ensayada, disminuyen tanto los valores de potencial de picadura como de potencial de repasivación.

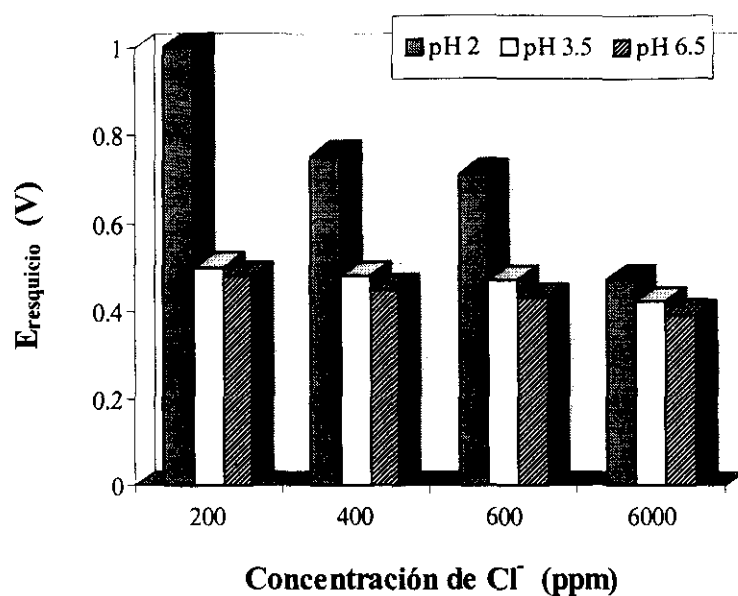


Figura 132. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de Cl^- a diferentes valores de pH y 358 K.

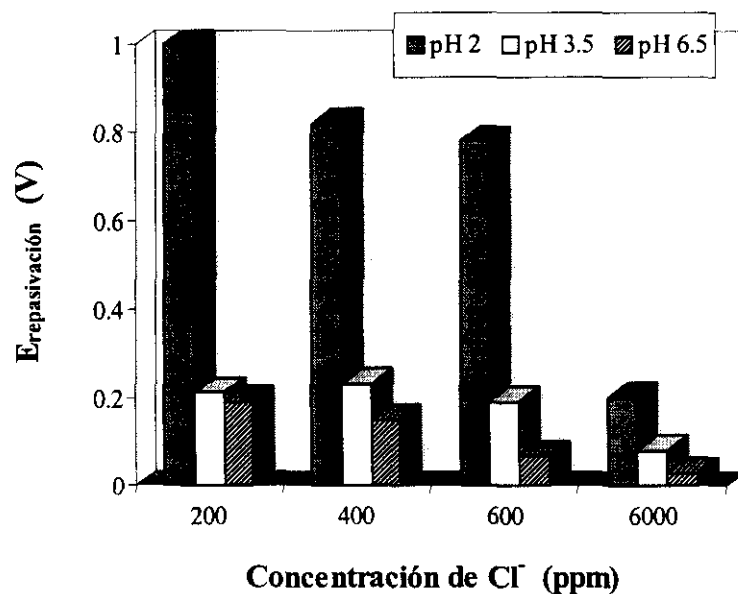


Figura 133. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- a diferentes valores de pH y 358 K.

Al aumentar la concentración de iones agresivos la TCR disminuye. La mayor variación en la TCR se produce al aumentar la concentración de cloruros de 600 a 6000 ppm, con diferencias de 15 K a pH 2, 35 K a pH 3.5 y mayores de 30 K a pH 6.5. En cambio al pasar de 200 a 400 ppm y de 400 a 600 ppm las diferencias son pequeñas, están en torno a 5 y 10 K. Al aumentar la concentración de cloruros (6000 ppm) hay mayor cantidad de iones agresivos que pueden migrar al resquicio y se alcanza antes la concentración crítica de aniones dentro del mismo, produciéndose el ataque a menores temperaturas que cuando la concentración de iones cloruros en disolución es menor (200, 400 y 600 ppm).

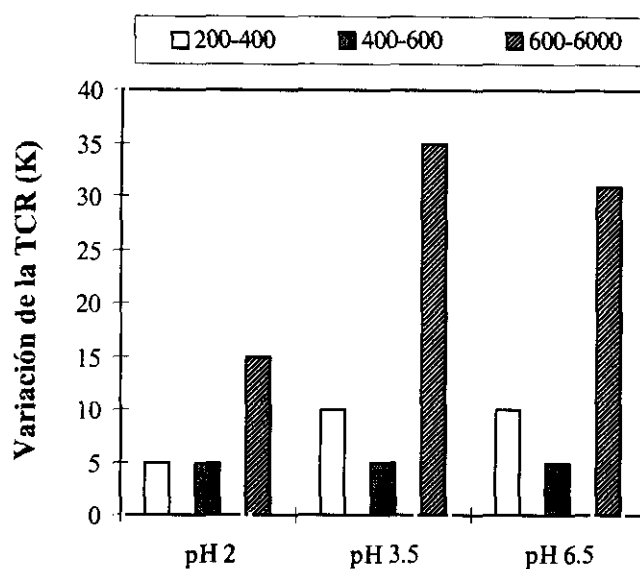


Figura 134. Variación de la TCR con la concentración de cloruros a los tres pH de ensayo.

D.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Los valores de E_{resq} y E_r disminuyen con el aumento de la temperatura, lo que indica que el ataque por resquicio tiene más tendencia a producirse al elevar la temperatura, como se puede comprobar en el apartado 3.2 de resultados de los ensayos electroquímicos de resquicio. Las cinéticas de las reacciones de corrosión, especialmente la reacción anódica de disolución y la posterior reacción de hidrólisis, en presencia del catión están más favorecidas al aumentar la temperatura.

E) ESTUDIO MICROSCÓPICO DEL ATAQUE EN RESQUICIO

Las probetas, ensayadas electroquímicamente a las diferentes concentraciones de Cl^- (200, 400, 600 y 6000 ppm), pH (2, 3.5 y 6.5) y temperaturas, se observaron tanto por microscopía óptica como electrónica de barrido con el fin de detectar la presencia y morfología de ataque en resquicio.

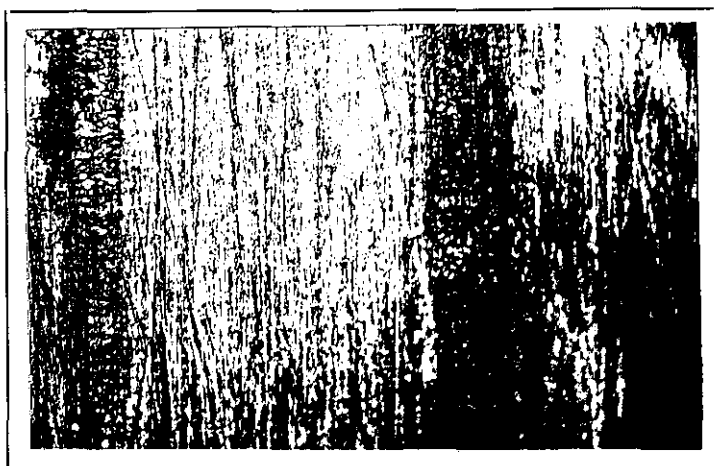
Cuando se produce ataque en resquicio, se observa como al aumentar la temperatura, para un mismo valor de pH y concentración de Cl^- , el deterioro aumenta gradualmente y pasa de un pequeño ataque localizado discontinuo, en la zona de la probeta donde estaba situado el o-ring, a una banda continua de mayor anchura y profundidad donde se ha perdido una cantidad importante de material. A la TCR, comienza el ataque en resquicio, con la formación de pequeñas zonas de ataque muy numerosas. Al aumentar la temperatura, el ataque por resquicio también aumenta, de forma que empiezan a crecer las oquedades ya formadas, uniéndose y formando una banda continua rodeando la probeta, justo debajo del lugar donde estaba colocado el o-ring. Al igual que ocurre con las picaduras, el ataque en resquicio es más agresivo conforme la concentración de Cl^- y pH aumentan, para una temperatura determinada.

En la figura 135a se muestra el aspecto superficial de tres probetas de material A que han sido ensayadas electroquímicamente a 6000 ppm de cloruros y pH 2, 3.5 y 6.5 a sus correspondientes TCR. En A) y B) se observan dos zonas separadas cierta distancia donde se empieza a producir una banda de ataque por la unión de pequeñas picaduras. En C) se detecta la nucleación de grandes picaduras justo en la zona de contacto del o-ring con la superficie metálica.

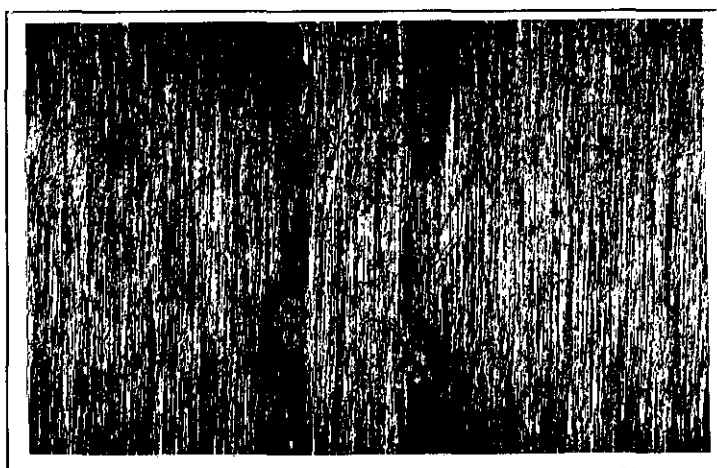
El aspecto del resquicio formado en el material que ha sido ensayado electroquímicamente a 6000 ppm de cloruros y 358 K (85°C) a los tres pH diferentes se muestra en la figura 135b. Conforme aumenta el pH el ataque en resquicio se hace más acusado. A pH 2 aparecen grandes picaduras, como se observa en la fotografía A, mientras que a pH 3.5 y 6.5 aparecen zonas de ataque generalizado producidas por la unión de grandes picaduras, como se observa en las fotografías B y C.

El efecto que tiene el aumento de la concentración de cloruro, a una temperatura y pH constante, respecto al ataque en resquicio se puede apreciar en la figura 135c. A 400 ppm de cloruros (foto A) aparecen, justo en la zona de resquicio, numerosas picaduras que van creciendo por la coalescencia de varias más pequeñas. A 600 ppm ya aparecen mayores zonas de ataque en determinadas zonas del resquicio como se puede ver en la fotografía B. Finalmente, a la mayor concentración de cloruros ensayada, en la foto C, se observa una banda continua de ataque en la zona del resquicio.

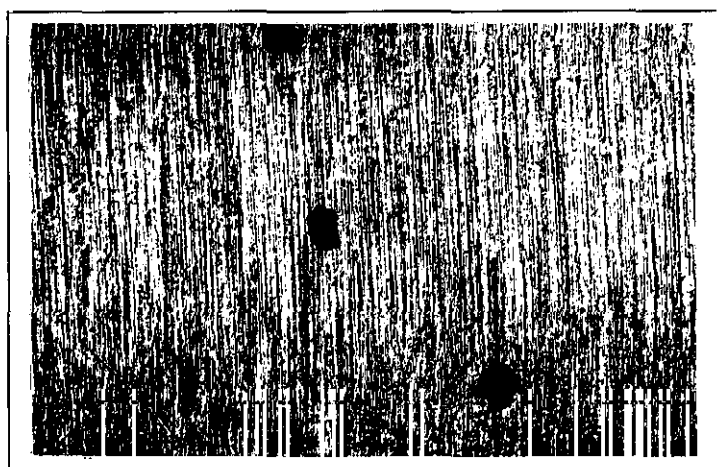
Un detalle de la morfología del resquicio observado bajo SEM, correspondiente a una muestra ensayada a 6000 ppm de cloruros, pH 2 y 363K (90°C), se presenta en la figura 135d. A bajos aumentos se aprecia la forma del resquicio, mientras que a mayores aumentos, en la foto B, se observa la disolución progresiva de los granos del material.



(A)
(188X)



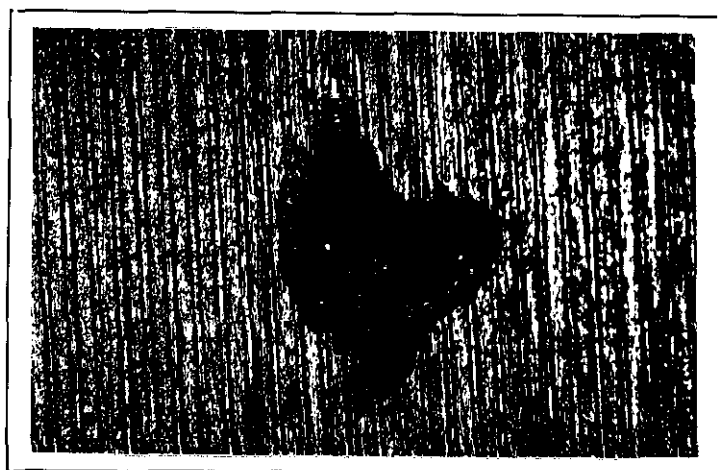
(B)
(100X)



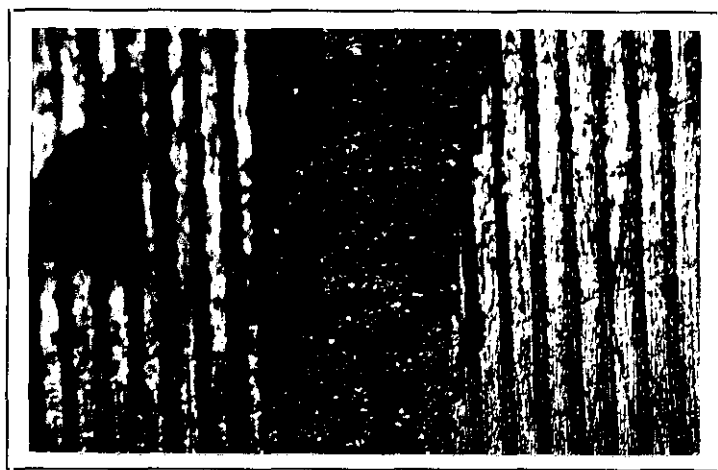
(C)
(100X)

Figura 135a. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros a la TCR.

A) pH 2, 338 K; B) pH 3.5, 298 K; C) pH 6.5, 298 K ($T > TCR$)



(A)
(100X)



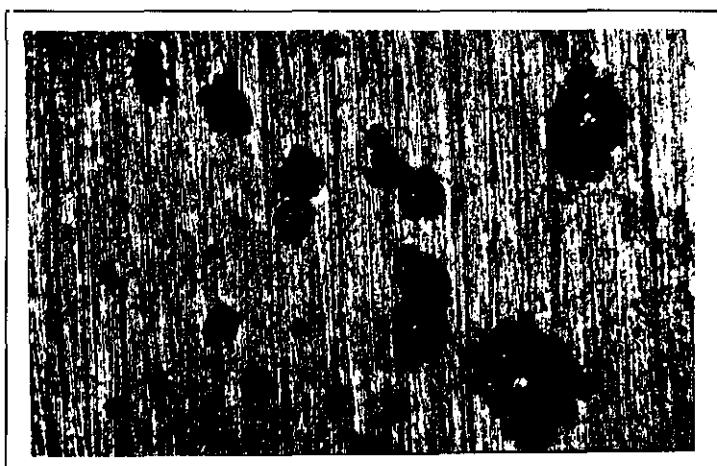
(B)
(188X)



(C)
(188X)

Figura 135b. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros a 358 K (temperatura superior a la TCP).

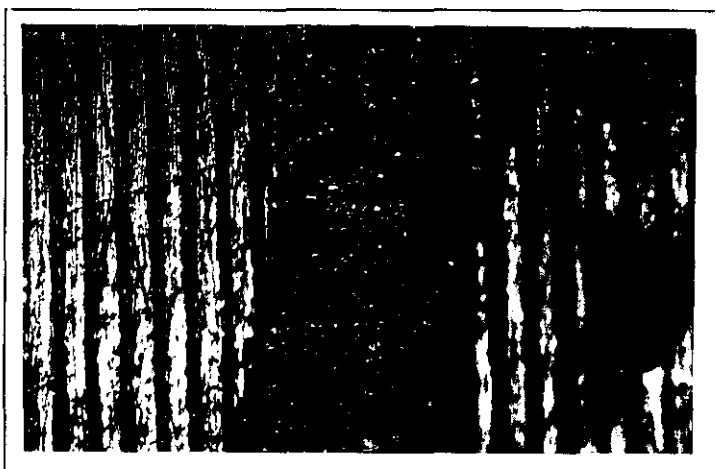
A) pH 2; B) pH 3.5 ; C) pH 6.5



(A)
(100X)



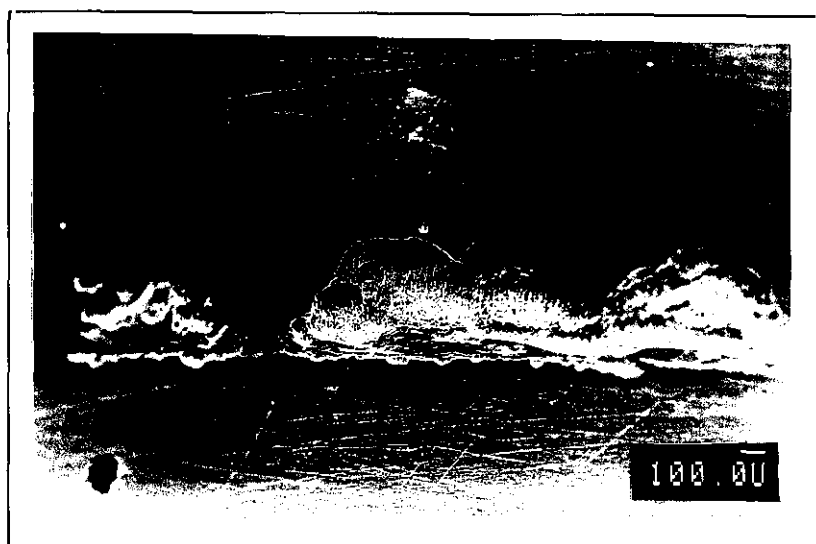
(B)
(188X)



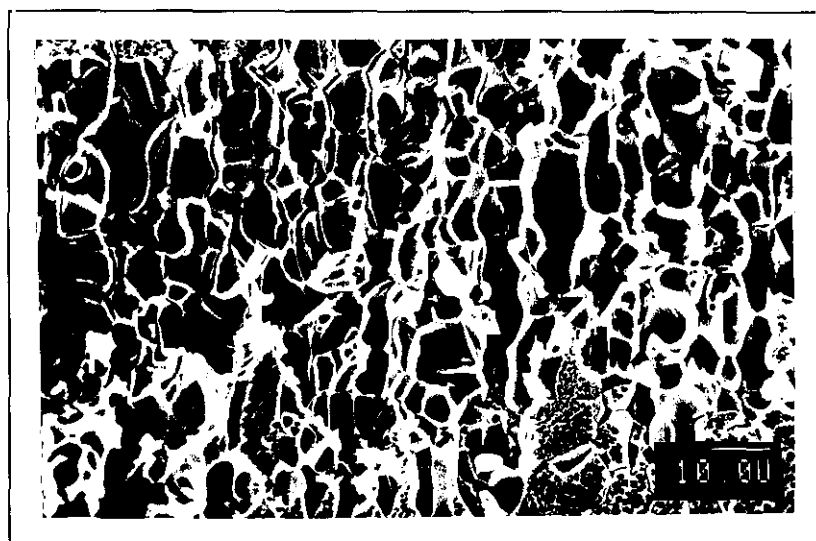
(C)
(188X)

Figura 135c. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a pH 3.5 y 358 K para concentraciones de cloruros de:

A) 400 ppm; B) 600 ppm; C) 6000 ppm



(A)



(B)

Figura 135d. Aspecto de la superficie del material A, observado bajo SEM, sometido a polarización cíclica a pH 2 y 363 K para concentraciones de 6000 ppm cloruros.

A) 43 X; B) 1000 X

3.1.1.2.2 DISOLUCIONES DE MEZCLAS CLORURO-FLUORURO

Se realizaron ensayos de polarización cíclica en disoluciones conteniendo diferentes concentraciones de cloruros y fluoruros (200, 400, 600 y 6000 ppm de cada anión). Cada concentración se ensayó a pH 2, 3.5 y 6.5 a diferentes temperaturas. De las curvas de polarización obtenidas en cada caso se calcularon el potencial de resquicio (E_{resq}), el potencial de repasivación (E_r) y el potencial de corrosión (E_{corr}).

A) TEMPERATURA CRÍTICA DE RESQUICIO

En todos los ensayos que se realizaron a las diferentes concentraciones y pH existía corrosión en resquicio ya a temperatura ambiente (298 K). Por tanto la TCR en estos medios se encuentra por debajo de la temperatura ambiente. Se realizaron ensayos a una temperatura cinco grados menor, pero también aparecía este tipo de corrosión localizada.

B) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL pH

Todos los ensayos de polarización cíclica de resquicio para el material A, a diferentes concentraciones de mezclas cloruro-fluoruro, se realizaron a cuatro temperaturas diferentes: 293, 298, 303 y 308 K. Con el fin de estudiar la magnitud del cambio de E_{resq} y E_r con la temperatura se representan el potencial de resquicio, el potencial de repasivación, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión, en función de la temperatura, a los diferentes valores de pH ensayados.

B.1 200 ppm de Cl^- + 200 ppm de F^-

En la figura 136 se muestra la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a pH 2, 3.5 y 6.5. Se observa como el potencial de resquicio prácticamente permanece constante en el intervalo de temperaturas ensayado, siendo para una misma temperatura, el potencial de resquicio inferior cuanto mayor es el pH.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes pH se representa en la figura 137. Se observa como el potencial de repasivación varía con la temperatura de manera similar al potencial de resquicio.

La diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura se muestra en la figura 138. Se puede observar como estas diferencias prácticamente se mantienen constantes con la temperatura y el pH. A bajas temperaturas el potencial de resquicio y de repasivación están cercanos, las diferencias son muy pequeñas, el material sufre ataque localizado pero se repasiva fácilmente.

En la figura 139 se representa la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura para los valores de pH de 2, 3.5 y 6.5. Se observa como la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ permanece prácticamente constante en el intervalo de temperaturas ensayado. Para un valor de temperatura constante, la diferencia disminuye al aumentar el pH del medio. La tendencia al inicio o nucleación del ataque en resquicio aumenta al elevar el pH de la disolución agresiva.

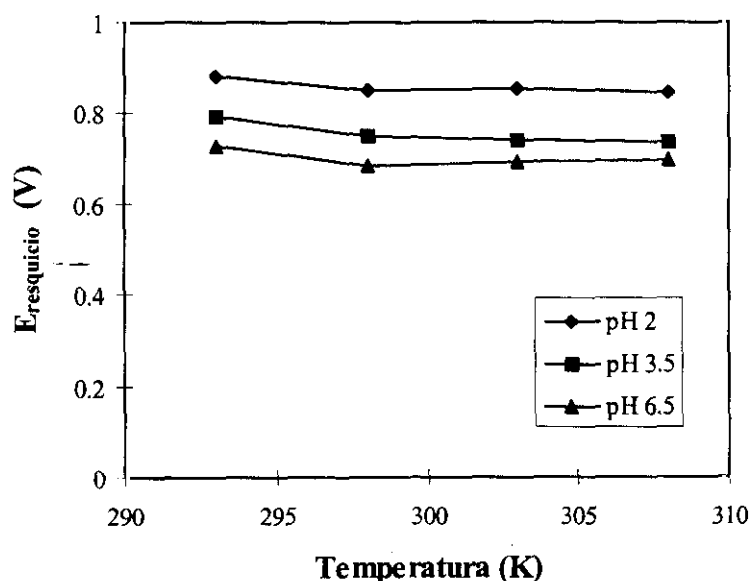


Figura 136. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

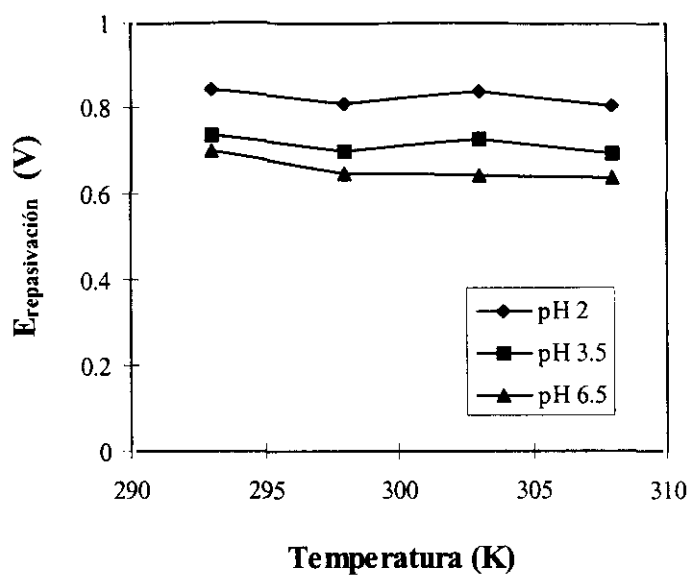


Figura 137. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

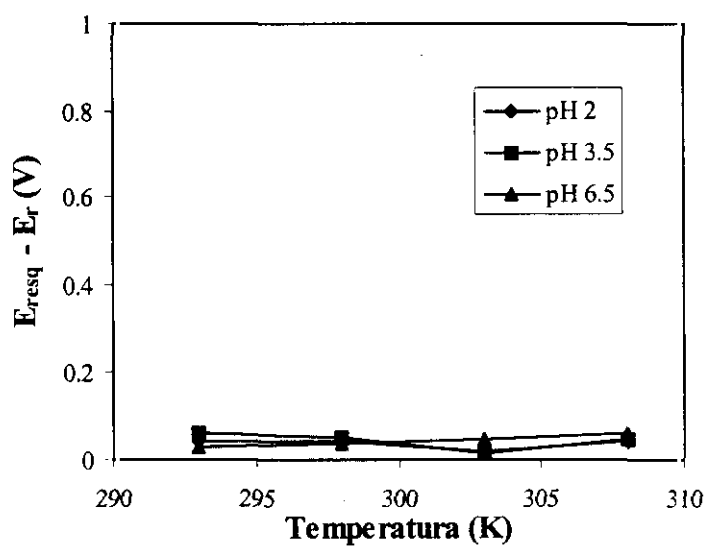


Figura 138. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

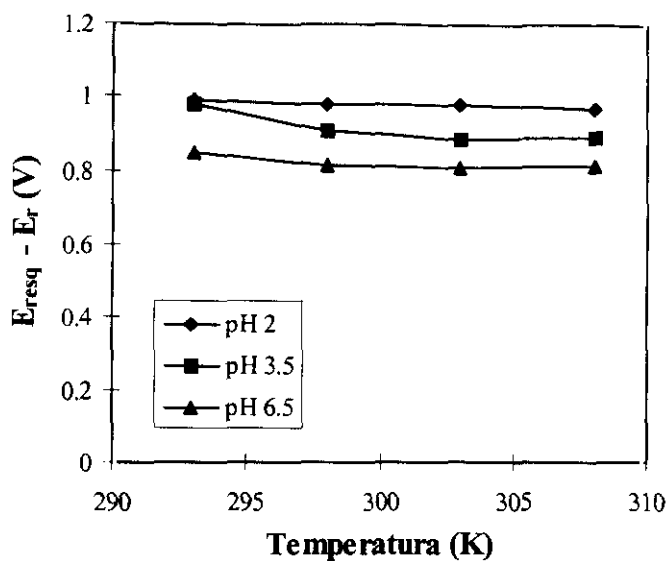


Figura 139. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

B.2 400 ppm de Cl^- + 400 ppm de F^-

Se muestran a continuación los datos que permiten analizar la influencia de la temperatura y el pH para una concentración de 800 ppm de cloruros y fluoruros.

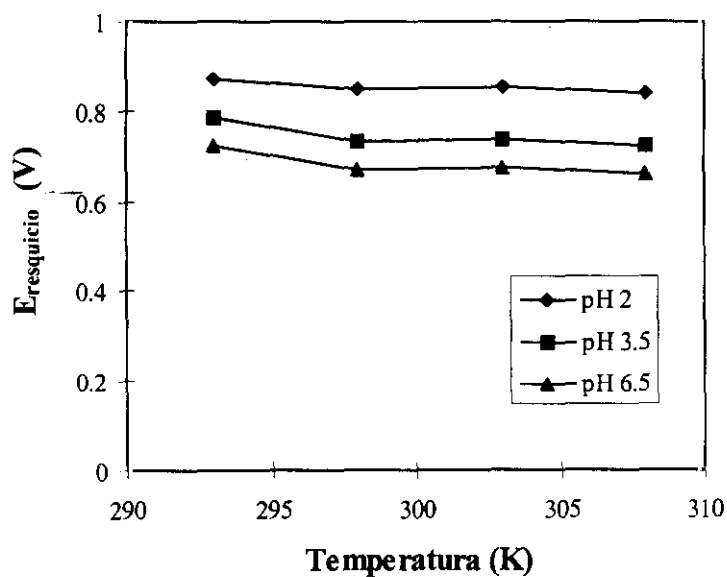


Figura 140. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

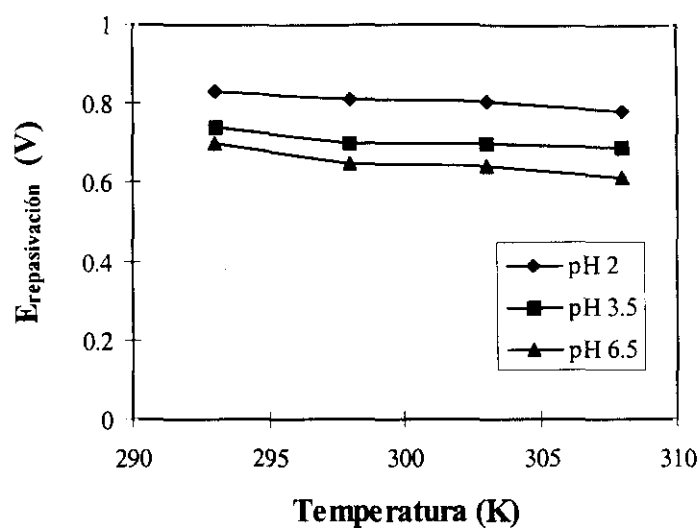


Figura 141. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

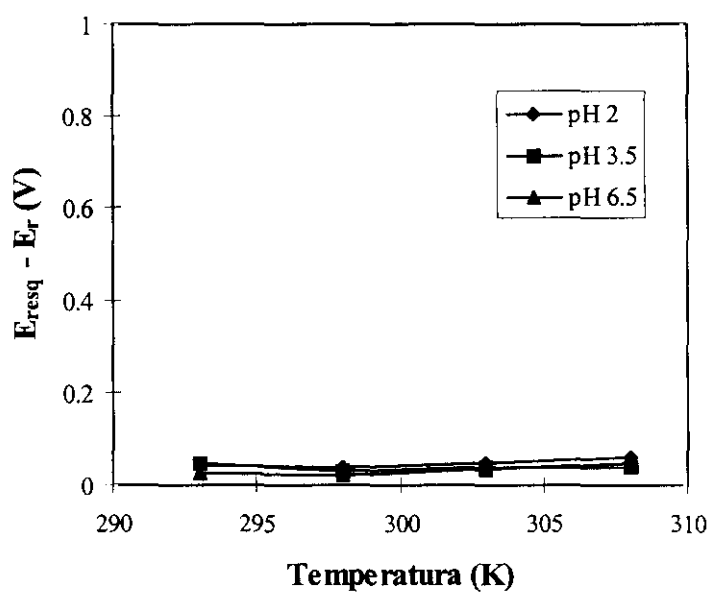


Figura 142. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

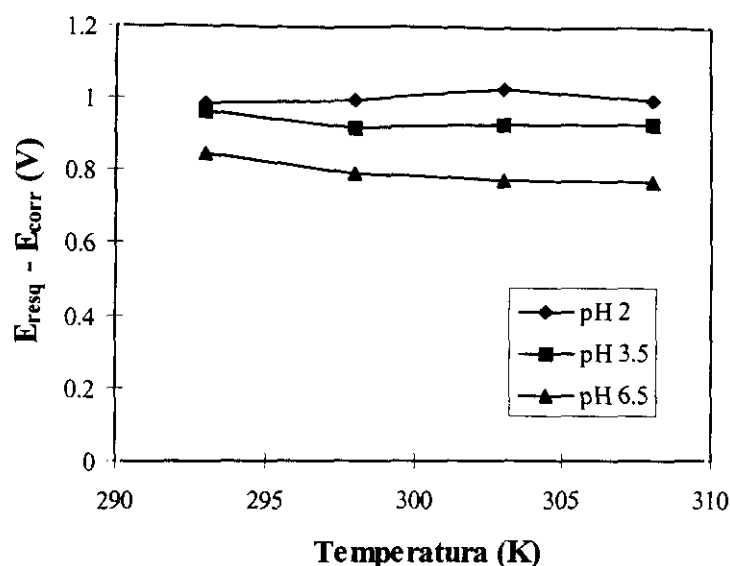


Figura 143. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

La variación del potencial de resquicio en función de la temperatura para la concentración de 800 ppm de aniones agresivos a pH 2, 3.5 y 6.5 se muestra en la figura 140. Se puede observar que el potencial de resquicio disminuye ligeramente y de forma lineal a medida que aumenta la temperatura. Respecto al pH, se observa que, para una misma temperatura, el potencial de resquicio es inferior cuanto mayor es el pH.

En la figura 141 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes pH. Se observa una evolución similar a la correspondiente al potencial de resquicio.

En la figura 142 se muestra como varía la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes valores de pH. A las temperaturas ensayadas el potencial de resquicio y el potencial de repasivación se encuentran muy próximos, por lo que las diferencias representadas son prácticamente nulas. En estas condiciones el material tiene gran capacidad para repasivarse a pesar de que se inicia el ataque en resquicio y presenta prácticamente el mismo comportamiento a los tres valores de pH ensayados.

La diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura para los diferentes valores de pH ensayados, para una concentración de 800 ppm de cloruros y fluoruros se muestra en la figura 143. Cuando aumenta la temperatura se observa una ligera disminución de la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$; para un valor constante de temperatura. Conforme el pH aumenta la diferencia se hace menor.

B.3 600 ppm de Cl^- + 600 ppm de F^-

Para establecer la influencia de la temperatura, en la figura 144 se representa la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a diferentes pH para una concentración de 1200 ppm de cloruros y fluoruros. Al igual que en los casos anteriores, el aumento de temperatura contribuye a disminuir ligeramente el valor del potencial de resquicio hacia valores más negativos. Cuando el material opera a pH 2 prácticamente el potencial de resquicio permanece constante en todo el intervalo de temperaturas ensayado. Para una misma temperatura, se observa una disminución del potencial conforme aumenta el pH.

El potencial de repasivación varía linealmente conforme aumenta la temperatura según se muestra en la figura 145. Para un valor de temperatura constante, el potencial de repasivación disminuye ligeramente al aumentar de pH 2 a 6.5. Se puede establecer que a estos valores de temperatura la capacidad de repasivación del material es muy alta.

En la figura 146 se observa como al aumentar la temperatura las diferencias entre el potencial de resquicio y repasivación se mantienen casi constantes. Para todos los valores de pH ensayados estas diferencias son muy pequeñas, cercanas a cero, en valor absoluto, es decir que el potencial de resquicio y el de repasivación presentan valores similares. Cuando el material sufre ataque en resquicio, en estas condiciones, presenta gran capacidad de repasivación en el intervalo de temperaturas ensayado.

La variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 1200 ppm de cloruros y fluoruros a diferentes valores de pH se representa en la figura 147. Se observa una ligera disminución de la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ al aumentar la temperatura y el pH. En general, tanto como para las anteriores concentraciones ensayadas (400 y 800 ppm de cloruros y fluoruros) como para 1200 ppm, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión son altas y la tendencia al inicio del ataque en resquicio está poco favorecida.

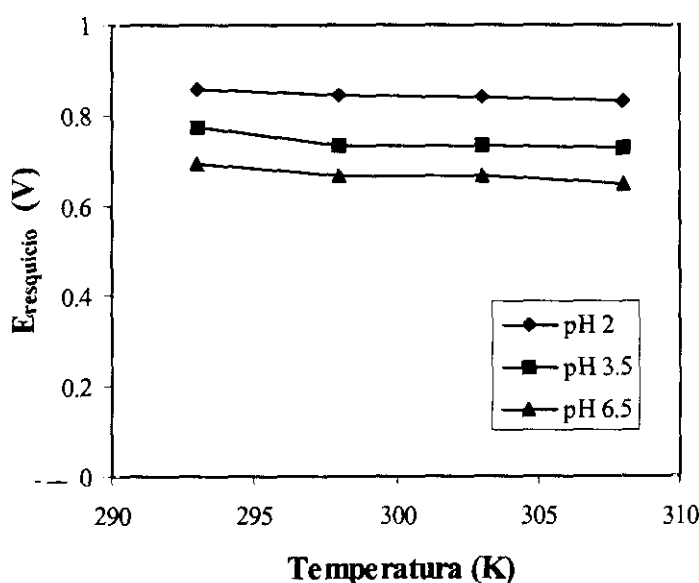


Figura 144. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

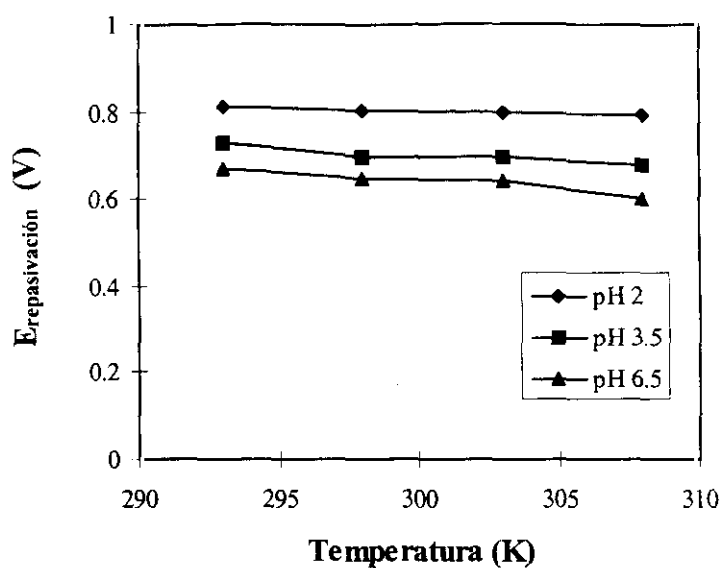


Figura 145. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

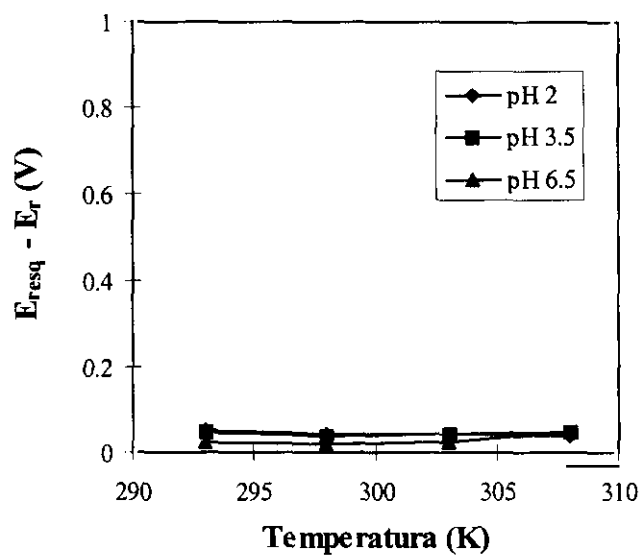


Figura 146. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

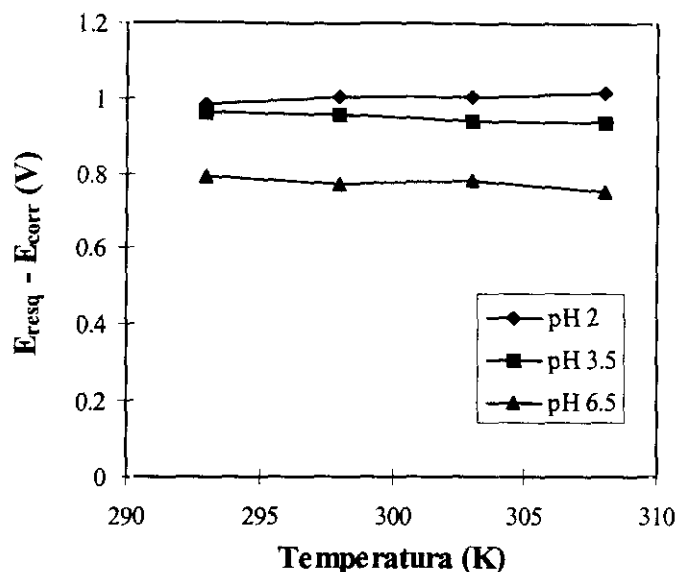


Figura 147. Diferencia entre el potencial de resqueio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

B.4 6000 ppm de Cl^- + 6000 ppm de F^-

A continuación se muestran las representaciones gráficas de las variaciones del potencial de resqueio, potencial de repasivación, diferencia entre el potencial de resqueio y potencial de repasivación y diferencia entre el potencial de resqueio y el de corrosión en función de la temperatura a 12000 ppm de cloruros y fluoruros para los valores de pH 2 y 3.5. A esta concentración ensayada y a pH 6.5 no se produce corrosión en resqueio sino corrosión generalizada, como se observa en las curvas de polarización cíclica representadas en las figuras 148 y 149.

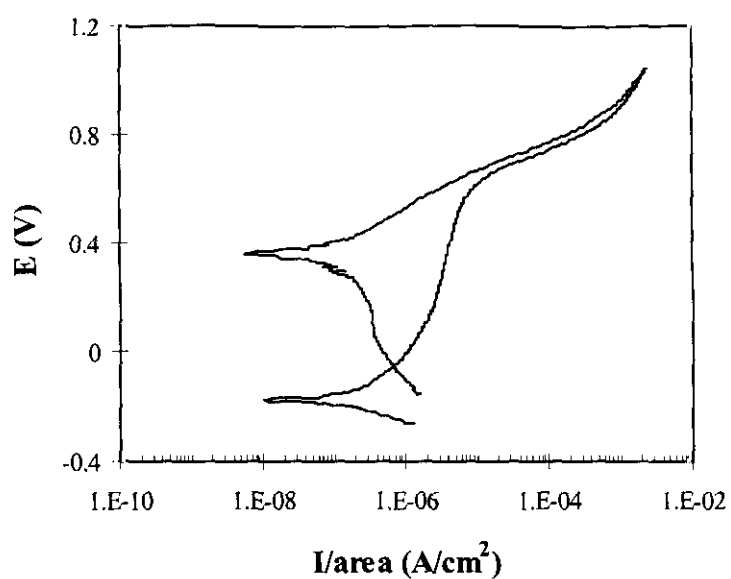


Figura 148. Curva de polarización cíclica a 12000 ppm de cloruros y fluoruros, pH 6.5 y 298 K.

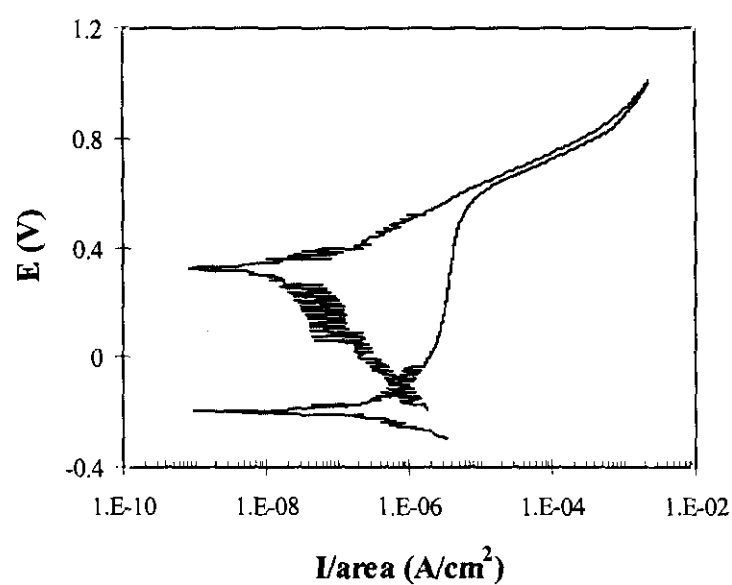


Figura149. Curva de polarización cíclica a 12000 ppm de cloruros y fluoruros, pH 6.5 y 303 K.

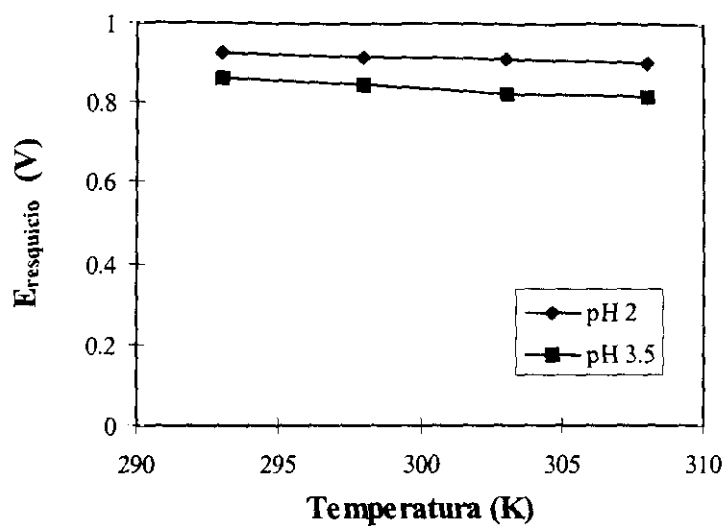


Figura 150. Variación del potencial de resquicio frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

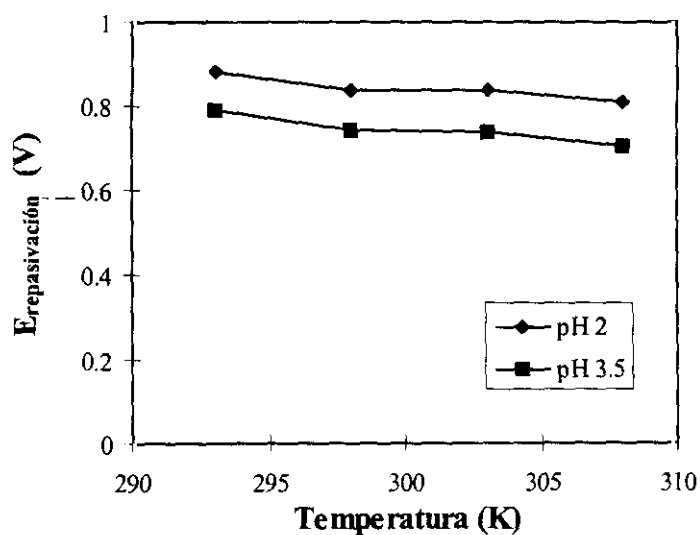


Figura 151. Variación del potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

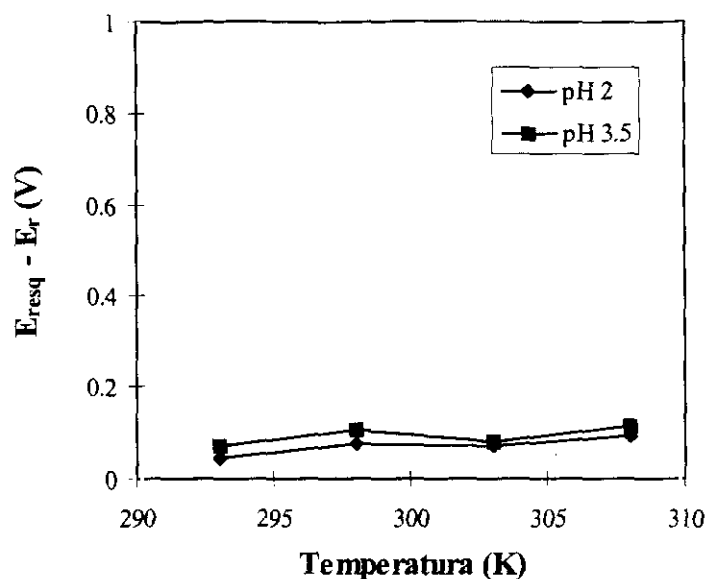


Figura 152. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

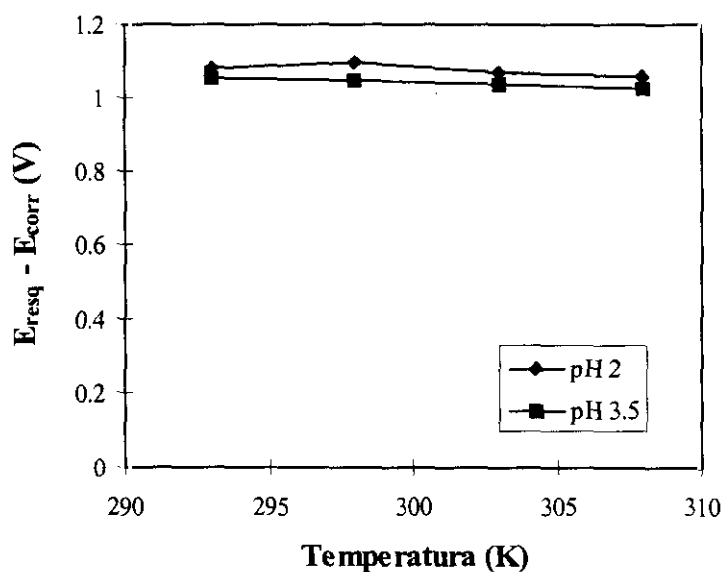


Figura 153. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

Al igual que para concentraciones de cloruros y fluoruros menores, la influencia de la temperatura se estudia representando la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a diferentes pHs para la concentración de 12000 ppm de cloruros y fluoruros (figura 150). Se observa como el potencial de resquicio tiende lineal y muy ligeramente hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura. Para una misma temperatura el potencial de resquicio es inferior cuanto mayor es el pH.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para 12000 ppm de cloruros y fluoruros a diferentes pH se representa en la figura 151. Se observa que la variación del potencial de repasivación es similar a la observada para el potencial de resquicio.

La diferencia entre el potencial de resquicio y repasivación en función de la temperatura para la concentración de 12000 ppm de cloruros y fluoruros a diferentes valores de pH se muestra en la figura 152. Estas diferencias tienden a aumentar ligeramente al hacerlo la temperatura y el pH. A las menores temperaturas ensayadas, el potencial de resquicio y el potencial de repasivación se sitúan muy próximos, por lo que el material a pesar de sufrir ataque en resquicio tiene una alta capacidad de repasivación.

La variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a diferentes valores de pH, para la concentración de 12000 ppm de cloruros y fluoruros se muestra en la figura 153. Al igual que ocurría para el resto de las concentraciones ensayadas, la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ es prácticamente constante con el aumento de la temperatura y disminuye con el aumento del pH.

C) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y FLUORUROS Y DEL pH

Para estudiar la influencia de la concentración de aniones agresivos y del pH en el potencial de resquicio, el potencial de repasivación y en las diferencias $E_{\text{resq}} - E_r$ y $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ se realizaron representaciones gráficas semejantes a las que aparecen en el apartado anterior, pero a diferentes concentraciones de cloruros y fluoruros manteniendo la temperatura constante. Las temperaturas a las que se realizaron son 293, 298, 303 y 308 K.

La variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros a los diferentes pH y temperaturas de ensayo se muestran en las figuras 154-157. Observamos que, para una misma concentración de cloruros y fluoruros, el potencial de resquicio es menor cuanto mayor es el pH. El potencial de resquicio tiende a disminuir ligeramente al aumentar la concentración de cloruros y fluoruros, aunque para la concentración de 12000 ppm se observa un ligero aumento del mismo. A esta concentración empieza a producirse ataque generalizado en la superficie de la probeta, reduciéndose el ataque localizado, lo que se refleja en un ligero aumento del potencial de resquicio en estas condiciones de ensayo.

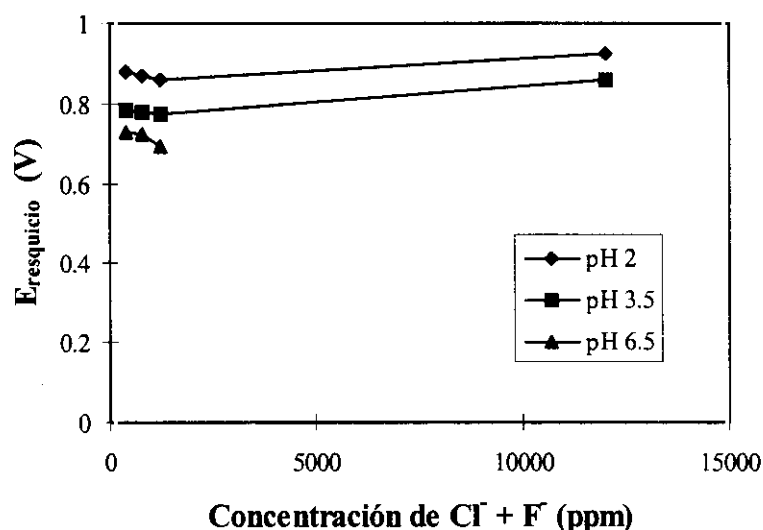


Figura 154. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

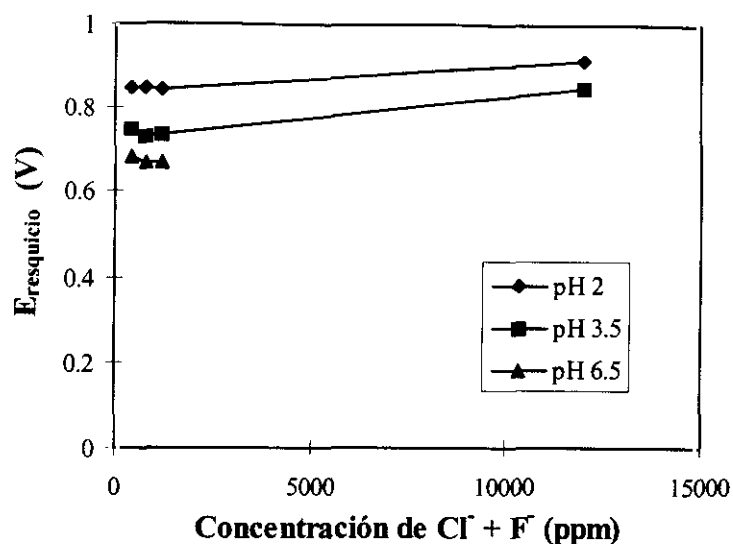


Figura 155. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

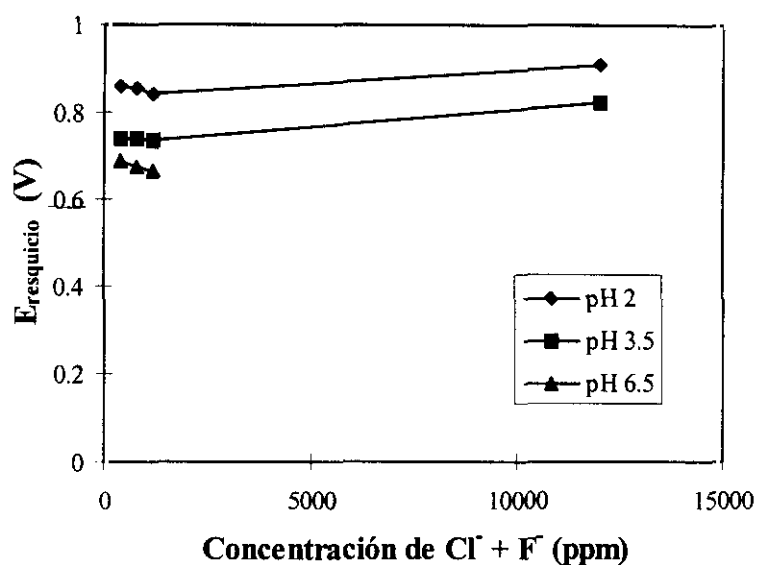


Figura 156. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

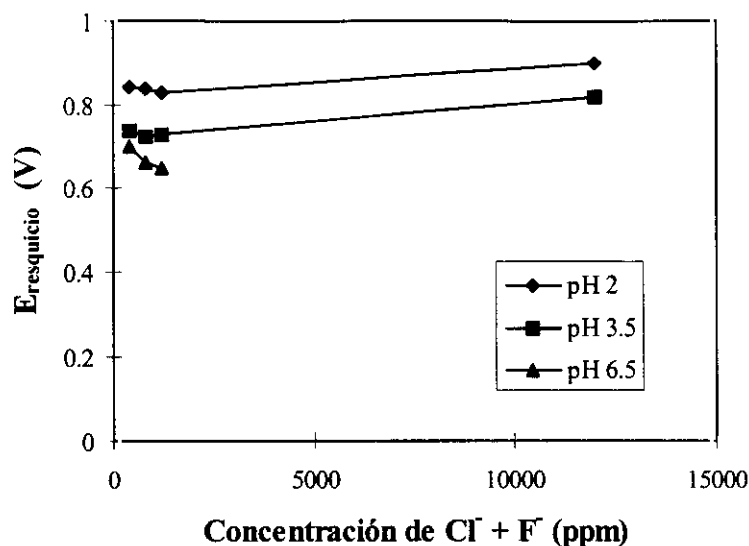


Figura 157. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

En las figuras 158-161 se representa el potencial de repasivación en función de la concentración de iones agresivos a los tres pH y a las diferentes temperaturas de ensayo. En general se observa que el potencial de repasivación se comporta de manera similar al potencial de resquicio, tendiendo ligeramente hacia valores más negativos a medida que aumenta la concentración de cloruros y fluoruros y el pH de la solución, excepto para el valor de 12000 ppm de iones agresivos, situación en la que se observa un ligero aumento del potencial de repasivación, debido a que se producen conjuntamente fenómenos de corrosión generalizada y localizada, como se ha comentado anteriormente.

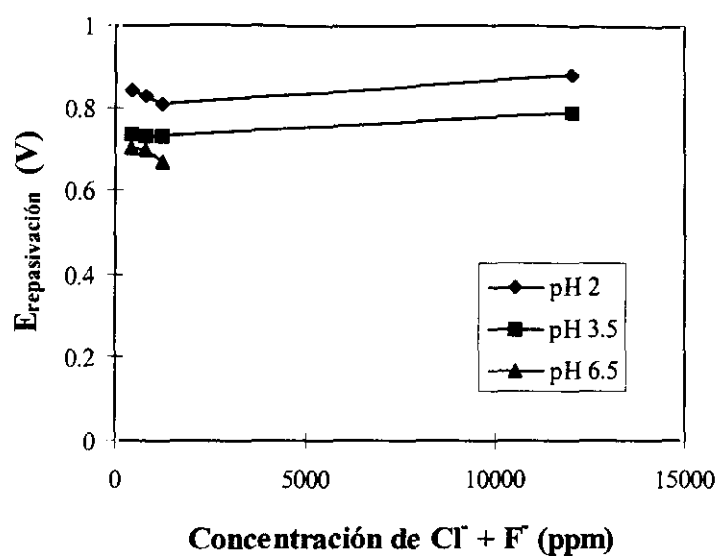


Figura 158. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K

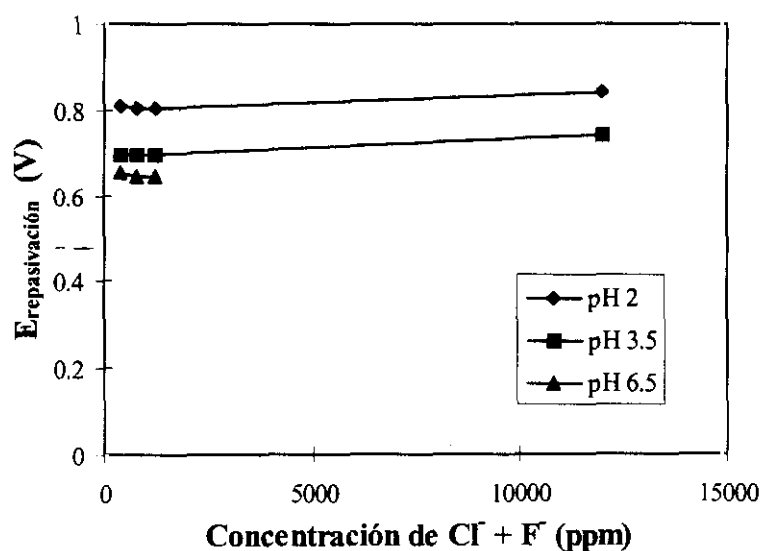


Figura 159. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K

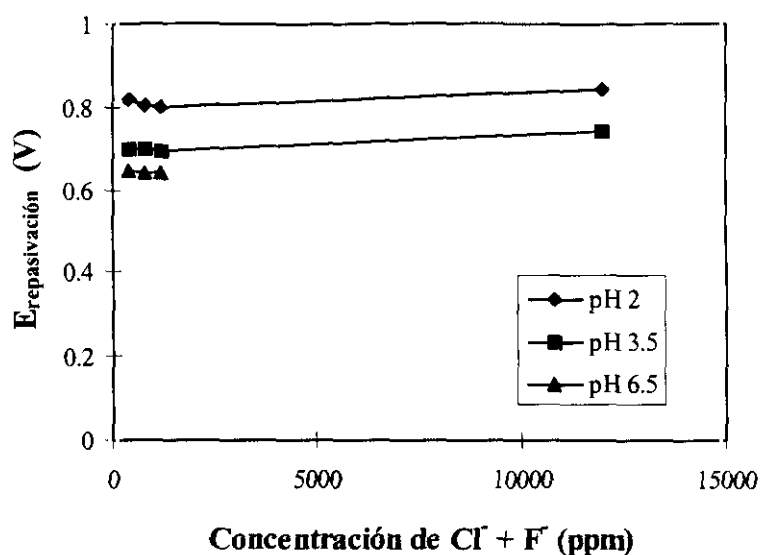


Figura 160. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

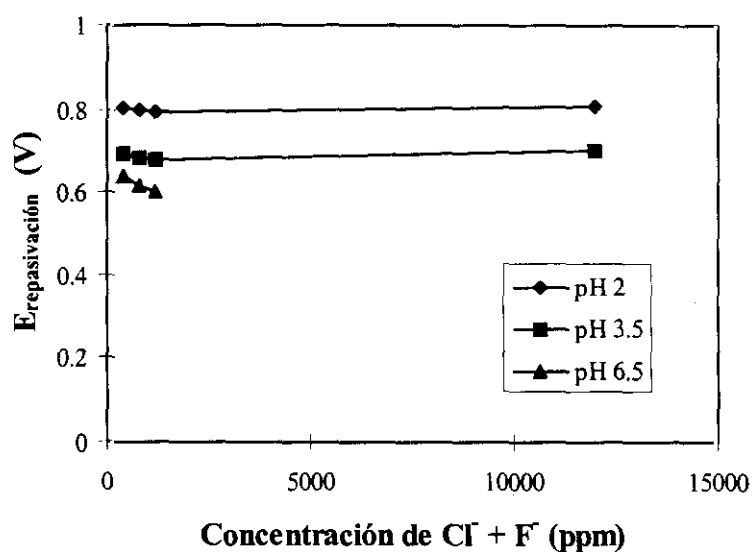


Figura 161 Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

Para estudiar la influencia de la concentración de cloruros y fluoruros en la magnitud del ataque en resquicio se representan en las figuras 162-165 la variación de las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de iones agresivos a los diferentes pH y temperaturas. Se observa como, al aumentar la concentración de cloruros y fluoruros, la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación es muy pequeña, manteniéndose prácticamente constante, en este intervalo, a todas las concentraciones y pH estudiados. En estas condiciones el material tiene una elevada capacidad de repasivación y cuando sufre ataque en resquicio es capaz de repasivarse rápidamente.

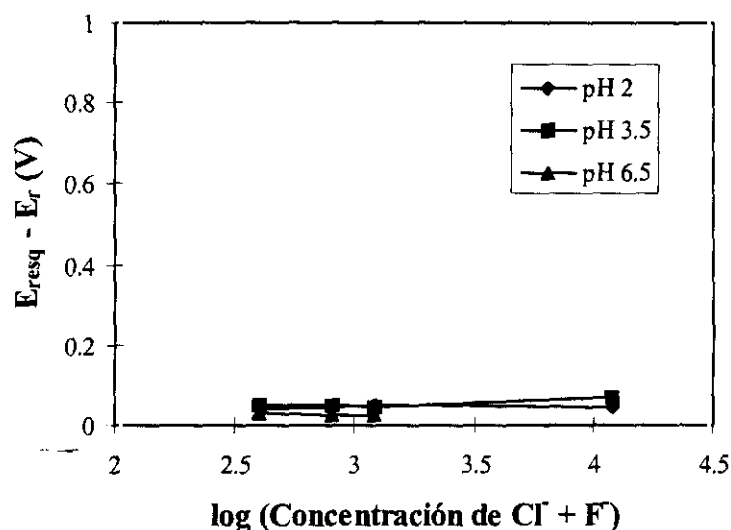


Figura 162. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

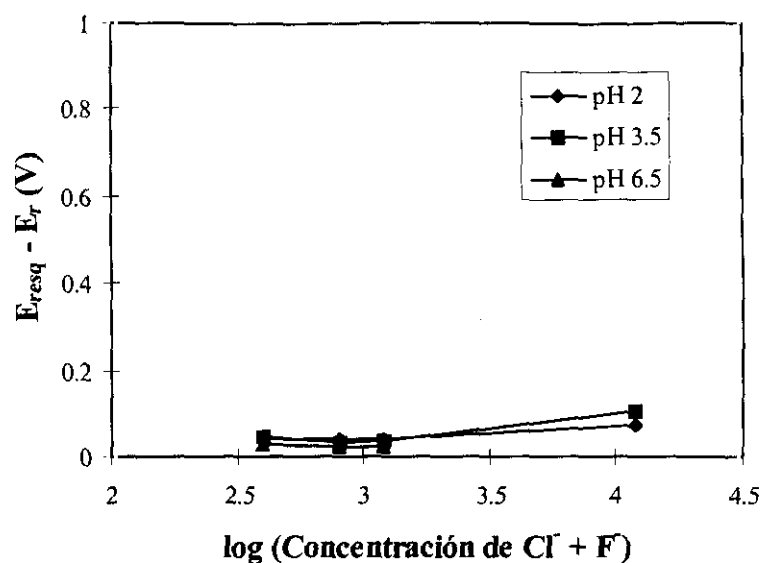


Figura 163. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

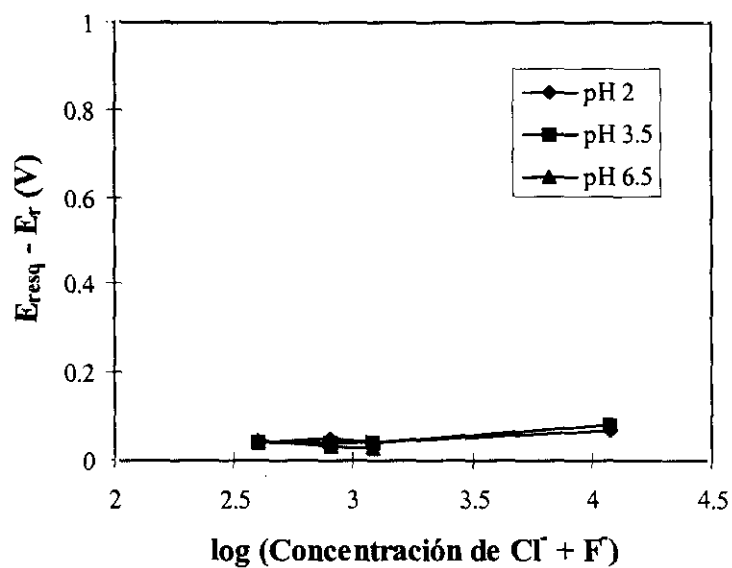


Figura 164. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

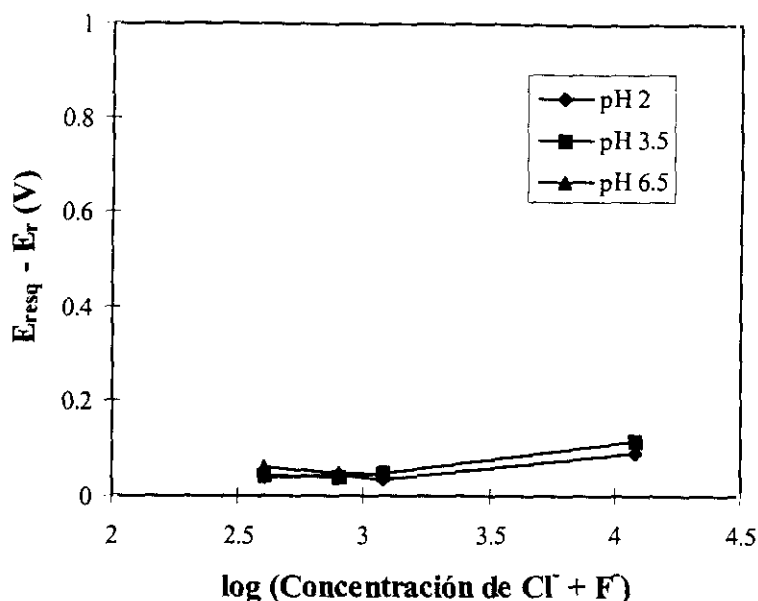


Figura 165. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

En las figuras 166-169 se representa la variación de las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de iones agresivos a los tres pH y a las cuatro temperaturas ensayadas. En general, para un valor de concentración constante, la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuye al aumentar el pH, mientras que se mantiene prácticamente constante conforme la concentración de cloruros y fluoruros aumenta, excepto a la concentración de 12000 ppm de iones agresivos donde la diferencia tiende a aumentar ligeramente. En estas condiciones, la tendencia al inicio o nucleación del ataque en resquicio en este material es pequeña, puesto que la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión es grande.

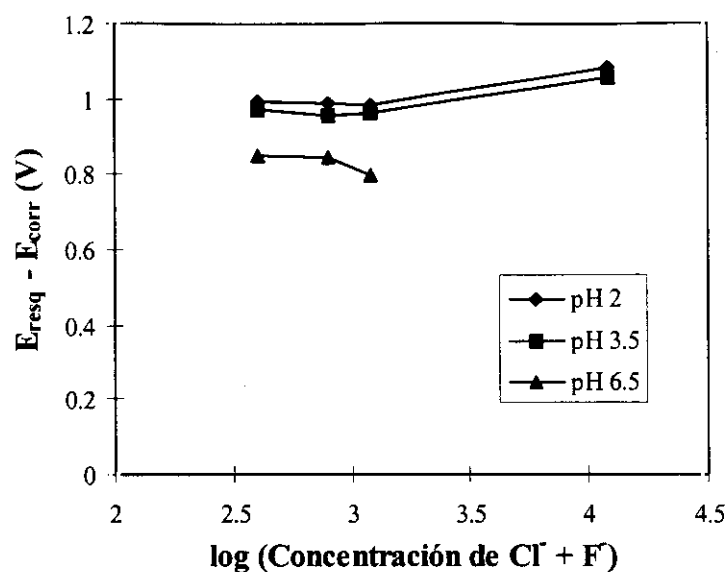


Figura 166. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

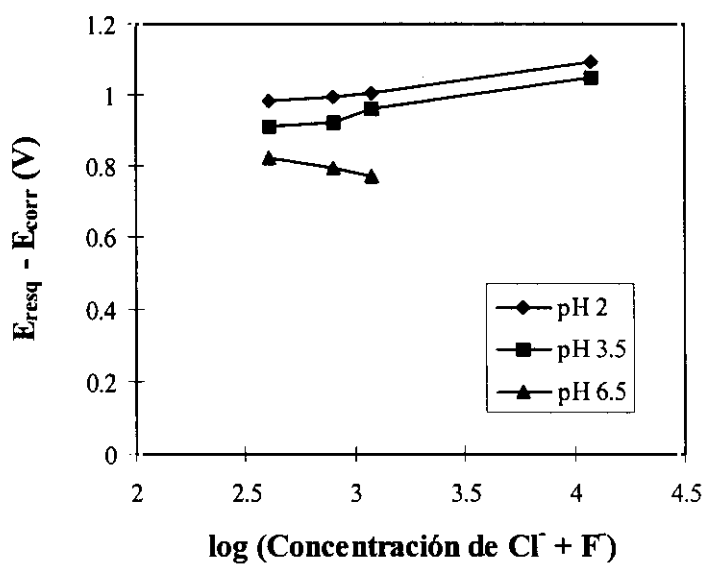


Figura 167. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

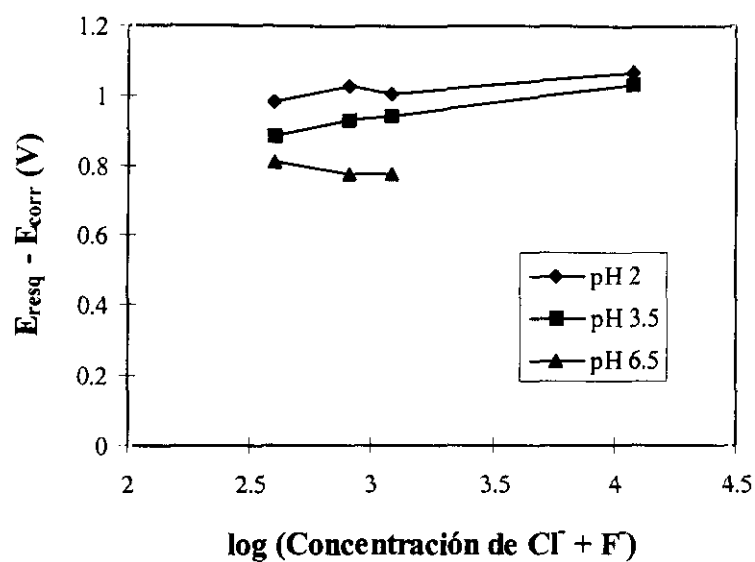


Figura 168. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

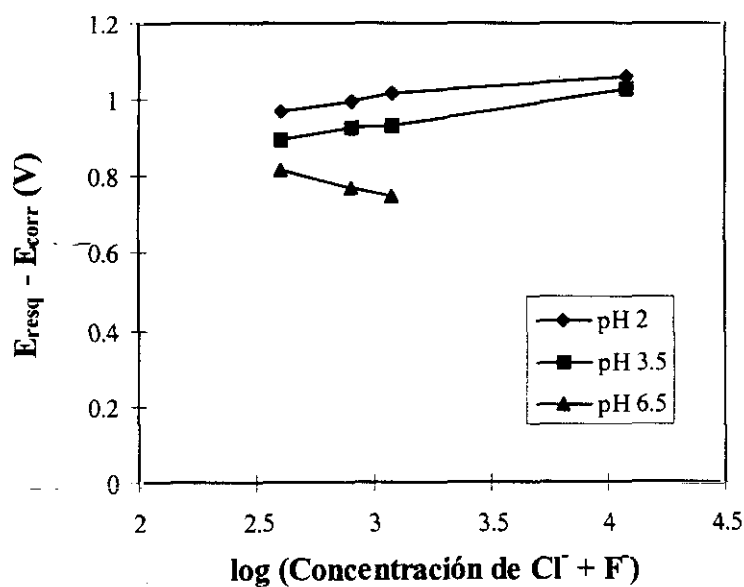


Figura 169. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

D) DISCUSIÓN

D.1. INFLUENCIA DEL pH

El ataque en resquicio, en el material A ensayado, comienza por un proceso de aireación diferencial. El resquicio actúa como zona anódica, debido a la existencia de un menor contenido en O₂, la falta de oxígeno condiciona la estabilidad de la capa pasiva. Al tratarse de una aleación pasivable, la pila de aireación diferencial se convierte en una pila activa-pasiva, de mayor actividad. La migración de los iones agresivos, cloruros y fluoruros, desde la solución al resquicio, y la reacción de hidrólisis de los iones metálicos causan un incremento de la acidez y agresividad de la solución dentro del resquicio, lo que evita la regeneración de la capa pasiva, con la consiguiente nucleación de picaduras que crecen, desarrollando áreas de ataque más o menos generalizado en la región del resquicio.

Cuando la solución agresiva tiene un valor de pH bajo (pH 2), el material alcanza la región de corrosión de su diagrama de Pourbaix (53), dando lugar a una reducción de la estabilidad de la capa pasiva. En estas condiciones, el fenómeno de corrosión general está favorecido, reduciéndose la actividad de la celda activa-pasiva y conduciendo a un aumento del E_{resq} y E_r . Por el contrario, cuando el pH aumenta (pH 3.5, 6.5), la actividad de la celda activa-pasiva es mayor y el ataque local está más favorecido, dando lugar a una reducción de E_{resq} y E_r . Por tanto al aumentar el pH desde 2 a 6.5 el material disminuye su resistencia a este tipo de corrosión localizada, aumentando la tendencia a la nucleación y al crecimiento del ataque en resquicio.

D.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y FLUORUROS

Cuando en el medio están presentes iones cloruro e iones fluoruro, para concentraciones de 400, 800 y 1200 ppm se cumple la siguiente expresión:

$$E_{res}, E_r = A + B \log [Cl + F] \quad (10)$$

En la tabla 24 se muestra en valor medio de los coeficientes A y B, calculados de manera semejante a los coeficientes vistos anteriormente.

	RESQUICIO	REPASIVACIÓN
\bar{A}	0.82	0.81
\bar{B}	-0.034	-0.032

Tabla 24. Valor medio de los coeficientes A y B para el material A en disoluciones de mezclas cloruros-fluoruros.

Las expresiones que relacionan el potencial de resquicio y el potencial de repasivación con el logaritmo de la concentración de iones agresivos para el material A en las disoluciones mezclas de cloruro-fluoruro, en base a los cálculos realizados, serían:

$$E_{resq} = 0.82 - 0.034 \log [Cl + F] \quad (11)$$

$$E_r = 0.81 - 0.032 \log [Cl + F] \quad (12)$$

Al aumentar la concentración de estos iones disminuyen los valores del potencial de resquicio y del potencial de repasivación. Al igual que ocurre en fenómenos de corrosión por picadura, a la mayor concentración estudiada, 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros, se produce ligero aumento de los valores de potencial de resquicio y potencial de repasivación respecto a los valores obtenidos a menores concentraciones.

Este aumento se puede justificar teniendo en cuenta que a esta concentración se produce en mayor medida ataque generalizado, reduciéndose el nivel de ataque en resquicio.

D.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

En general el aumento de la temperatura hace que los potenciales de resquicio y repasivación disminuyan ligeramente. El material tiene un comportamiento aceptable respecto a la corrosión en resquicio y presenta una baja tendencia a la nucleación y al crecimiento del mismo en las condiciones ensayadas.

E) ESTUDIO MICROSCOPICO DEL ATAQUE EN RESQUICIO

Las probetas, una vez ensayadas electroquímicamente a las diferentes concentraciones de cloruros y fluoruros (200, 400, 600 y 6000 ppm de cada anión), pH (2, 3.5 y 6.5) y temperaturas, se observan tanto por microscopía óptica como electrónica con el fin de estudiar la presencia de ataque en resquicio.

En la figura 170a se muestra el aspecto que presenta la superficie del material ensayado electroquímicamente a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2 y a tres temperaturas diferentes, 298, 303 y 308 K (25, 30 y 35°C). Se observan pequeñas picaduras en la zona donde se encontraban las gomas elásticas simulando el resquicio. Al aumentar la temperatura se observa como aumentan ligeramente de tamaño estas picaduras.

En la figura 170b, correspondiente a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros, se observa en la zona de resquicio picaduras alineadas mas o menos cercanas, que al crecer provocan una zona discontinua de ataque en el resquicio.

En la figura 170c se muestra el aspecto superficial del material A ensayado a la mayor concentración de iones agresivos a 308 K y diferentes pH. En las fotografías A) y B) correspondientes a pH 2 y 3.5, respectivamente, se observa el ataque en resquicio semejante al que se produce a las anteriores concentraciones. A pH 6.5 se observa ataque generalizado en toda la superficie de la probeta expuesta a la solución agresiva, al igual que ocurría en corrosión por picadura a las mismas condiciones de ensayo.

El aspecto que muestra el resquicio observado bajo SEM se muestra en la figura 170d, correspondiente a pH 6.5 a 308 K y 800 ppm de aniones agresivos, foto

A, y el correspondiente a pH 3.5 y 308 K a la mayor concentración de aniones agresivos en la foto B. En la primera foto se aprecia un detalle de un área discontinuo de ataque generalizado, mientras que en la siguiente aparece una zona de ataque en el resquicio, formada por la unión de numerosas picaduras alineadas.

En la figura 170e se muestra el aspecto que presenta el material A ensayado a la mayor concentración de iones agresivos a pH 6.5 y 308 K. En la foto A se observa la zona donde se colocaron las gomas elásticas, en la que aparecen pequeñas picaduras. En la foto B se muestra la zona donde aparecen numerosos precipitados semejantes a los observados en los ensayos de corrosión por picadura en mezclas cloruro-fluoruro.

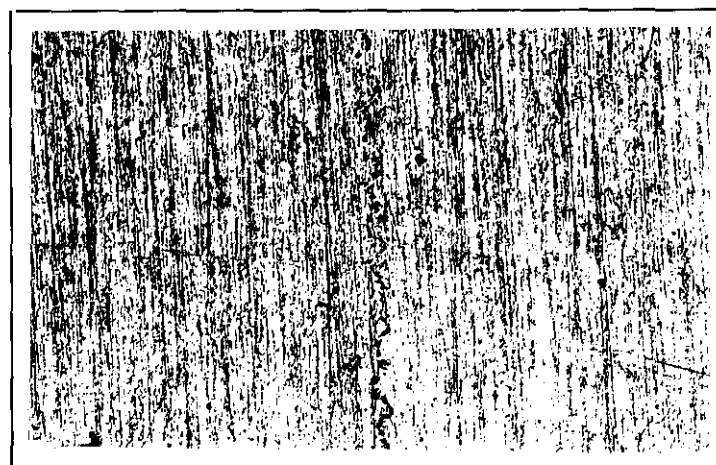
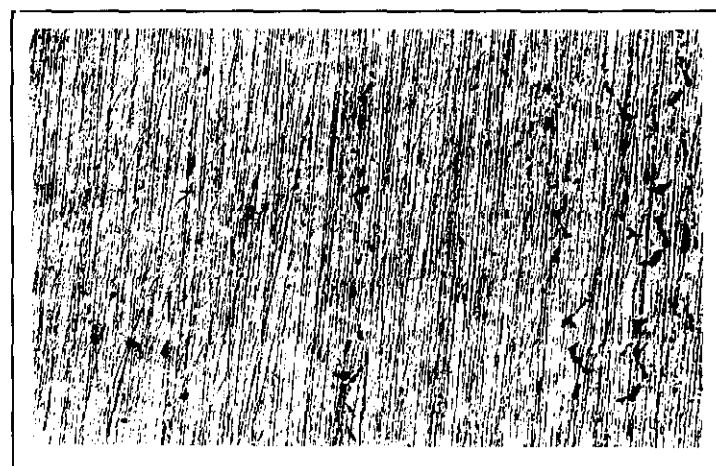
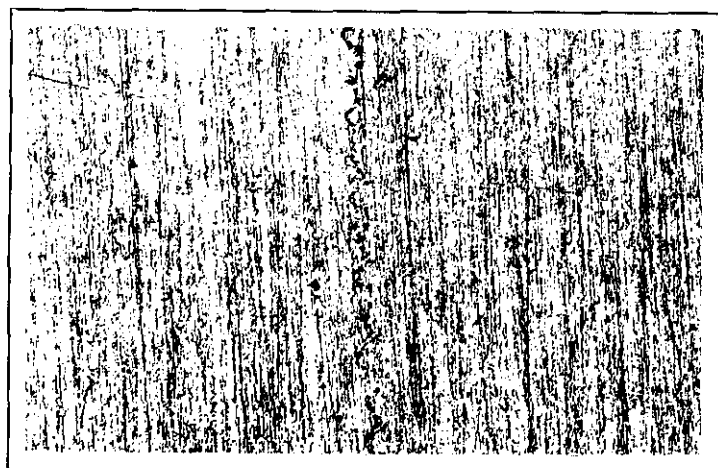
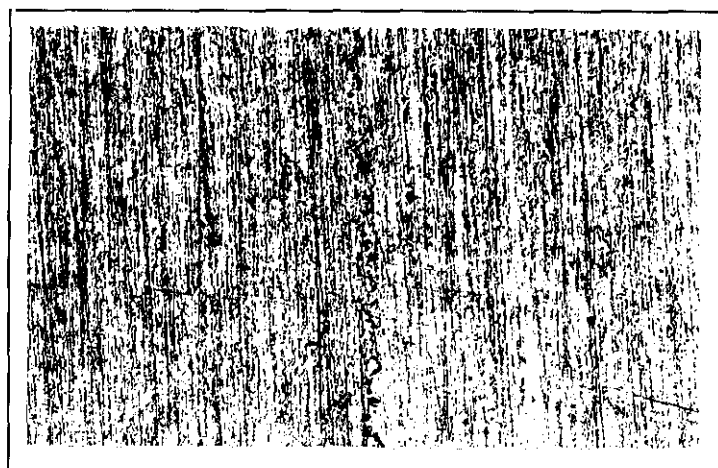
**(A)****(B)****(C)**

Figura 170a. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2.(100X)

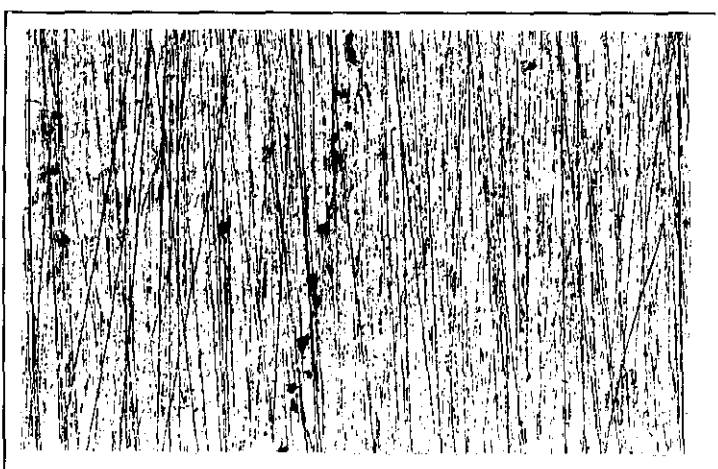
A) 298 K; B) 303 K; C) 308 K



(A)



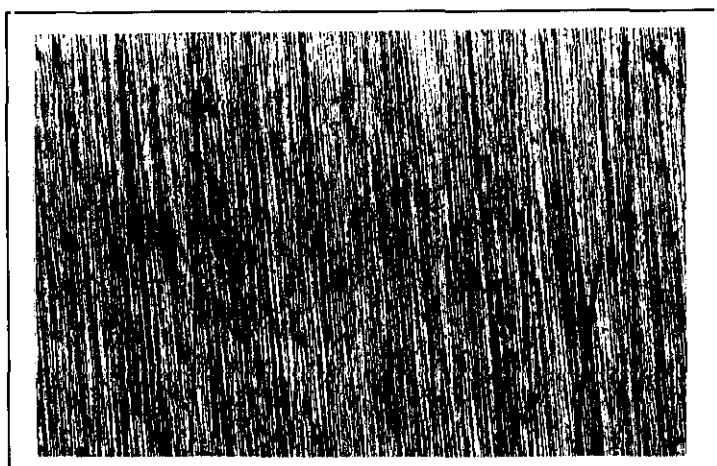
(B)



(C)

Figura 170b. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a 308 K. (100X)

A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5



(A)



(B)



(C)

Figura 170c. Aspecto de la superficie del material A sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros a 308 K. (100X)

A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5



(A)



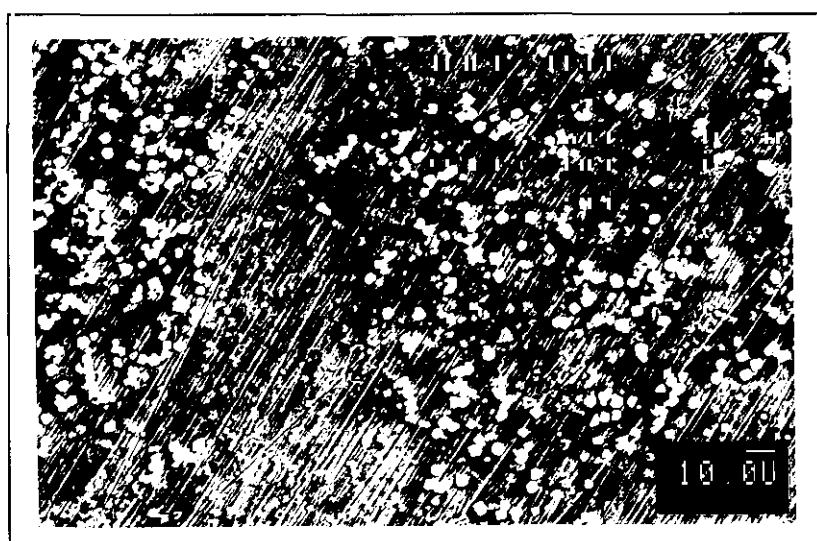
(B)

Figura 170d. Aspecto de la superficie del material A, observado bajo SEM a 1000X, sometido a polarización cíclica a 308 K para:

- A) 800 ppm cloruros y fluoruros, pH 6.5;
- B) 12000 ppm de cloruros y fluoruros, pH 3.5.



(A)



(B)

Figura 170e. Aspecto de la superficie del material A, observado bajo SEM, sometido a polarización cíclica a pH 6.5 y 293 K para concentraciones de 12000 ppm de cloruros y fluoruros. (500X)

3.2 MATERIAL B

3.2.1 ENSAYOS DE PICADURA

3.2.1.1 ENSAYO NORMALIZADO

En la tabla 25 se exponen los resultados obtenidos en el ensayo normalizado ASTM G48 que se realizó a diferentes temperaturas, como se describió en el apartado 2.2.2.1, con objeto de calcular la TCP del material B en el medio agresivo que señala la norma.

Temperatura (K)	M ₁ (g)	M ₂ (g)	$\Delta M \times 10^4$ (g)	Área de la probeta (cm ²)	$\Delta M/\text{área} \times 10^5$ (g/cm ²)
323	13.1844	13.1843	1	14.73	0.7
328	10.2952	10.2951	1	13.57	0.73
343	10.5461	10.5459	2	13.57	1.47
348	10.2173	10.2171	2	13.30	1.5
353	10.8464	10.8461	3	13.78	2.2

Tabla 25. Resultados del ensayo normalizado.

A todas las temperaturas ensayadas, tanto a la mayor temperatura que señala la norma (323 K) como a temperaturas superiores (328, 343, 348 y 353K), no se observa una pérdida de masa de la probeta apreciable, estando ésta dentro del error de precisión de la balanza. Además no se apreció ataque por picadura en las probetas después de examinarlas en el microscopio óptico.

En las figuras 171-175 se muestra el aspecto de la superficie de las probetas ensayadas a 323, 328, 343, 348 y 358 K respectivamente, durante 72 horas en FeCl_3 al 6%, en las cuales no se observa la presencia de picaduras.

A la vista de los resultados se puede resaltar que el acero inoxidable superaustenítico posee un comportamiento satisfactorio en el medio agresivo que señala la norma ASTM G48 a temperaturas de operación tan elevadas como 353 K (80°C).

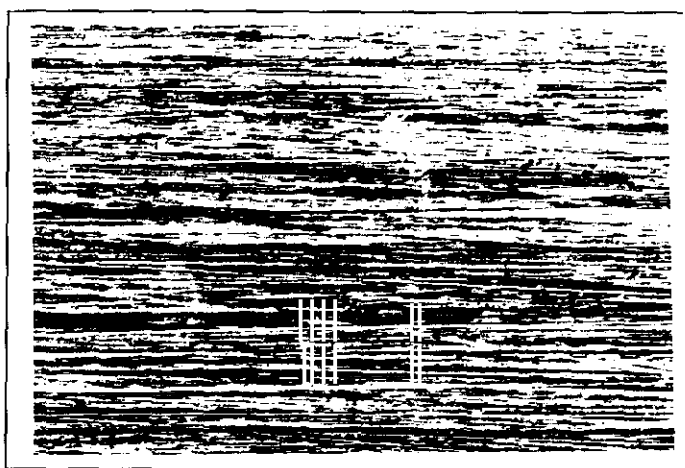


Figura 171.

Probeta sometida a FeCl_3 al 6% durante 72 horas a 323 K (50°C). 100X.

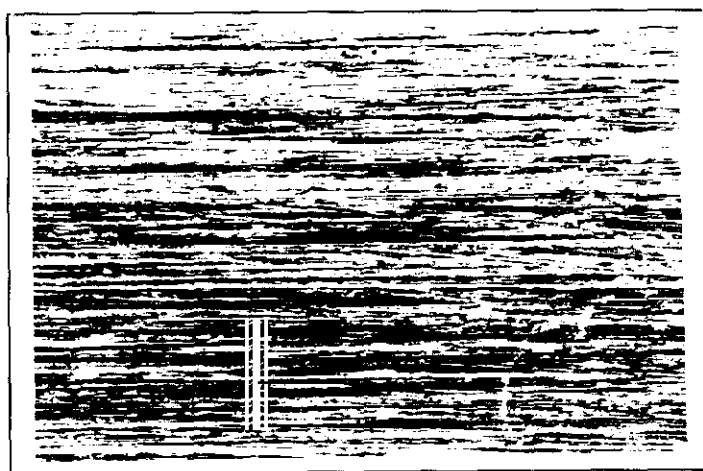


Figura 172.

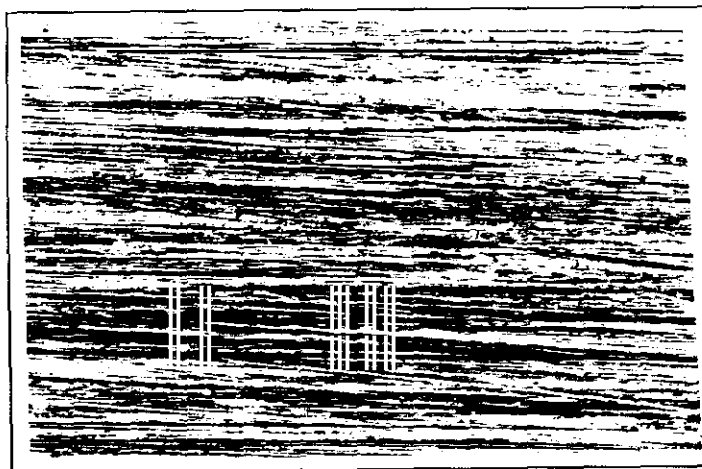
Probeta sometida a FeCl_3 al 6% durante 72 horas a 328 K (55°C). 100X.

**Figura 173.**

Probeta sometida a FeCl_3 al 6% durante 72 horas a 343 K (70°C). 100X.

**Figura 174.**

Probeta sometida a FeCl_3 al 6% durante 72 horas a 348 K (75°C). 100X.

**Figura 175.**

Probeta sometida a FeCl_3 al 6% durante 72 horas a 353 K (80°C). 100X.

3.2.1.2 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

3.2.1.2.1 DISOLUCIONES DE CLORUROS

Se realizaron curvas de polarización cíclica a 200, 400, 600 y 6000 ppm de cloruros a pH 2, 3.5 y 6.5, calculándose a partir de las gráficas correspondientes a los ensayos en que se produce corrosión por picadura, el potencial de picadura, el potencial de repasivación y el potencial de corrosión. Asimismo se calcularon las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión.

A) TEMPERATURA CRÍTICA DE PICADURA

A cada concentración de cloruro y pH se buscó la temperatura crítica de picadura (TCP), considerada como la mínima temperatura a la que se produce el ataque por picadura del material. La máxima temperatura ensayada en este medio fue 363 K (90°C). Temperaturas superiores a esta no fueron ensayadas ya que se produce el comienzo de la ebullición de la solución.

En la tabla 26, se muestran los valores de temperatura crítica de picadura (TCP), el potencial de picadura y el potencial de repasivación para los diferentes medios ensayados. El material no presenta corrosión por picadura a concentraciones de 200 ppm de cloruros a ninguno de los pH ensayados, con 400 ppm a pH 2 y 3.5 y al resto de las concentraciones de cloruro ensayadas (600 y 6000 ppm) a pH 2. Cuando se produce corrosión por picadura se observa como la TCP disminuye al aumentar la concentración de cloruros, para valores de pH 3.5 y 6.5.

TCP (K)	Cl ⁻ (ppm)	pH	E _{picad} (V)	E _r (V)
*	200	2	-	-
*	200	3.5	-	-
*	200	6.5	-	-
*	400	2	-	-
*	400	3.5	-	-
358	400	6.5	1.12	1.04
*	600	2	-	-
318	600	3.5	1.123	1.098
318	600	6.5	1.115	1.087
*	6000	2	-	-
303	6000	3.5	1.074	1.07
298	6000	6.5	1.077	1.072

(*) No se produce picadura

Tabla 26. Valores de temperatura crítica de picadura (TCP), potencial de picadura y potencial de repasivación.

B) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL pH

Para estudiar la influencia de la temperatura y del pH en la resistencia a la corrosión por picadura del material B se realizaron para cada concentración de cloruro estudiadas las siguientes representaciones gráficas: Potencial de picadura, potencial de repasivación, diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura.

B.1 200 ppm de Cl⁻

A esta concentración de cloruros no se produce ataque por picadura a la máxima temperatura de ensayo (363 K) y a los valores de pH establecidos.

B.2 400 ppm de Cl^-

A esta concentración de cloruros a pH 2 y 3.5 no se produce ataque por picadura a ninguna de las temperaturas ensayadas (la máxima temperatura que se alcanzó fue de 363 K). Por ello en las representaciones gráficas que se presentan a continuación no aparece ningún valor para el pH 2 y 3.5.

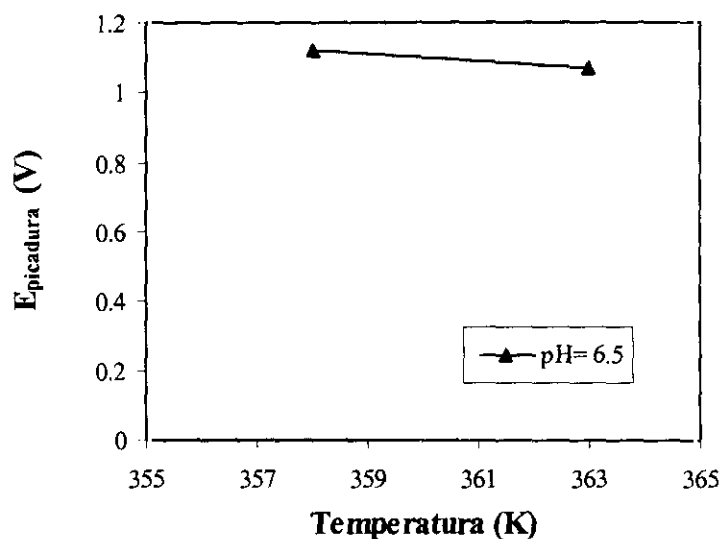


Figura 176. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para pH 6.5.

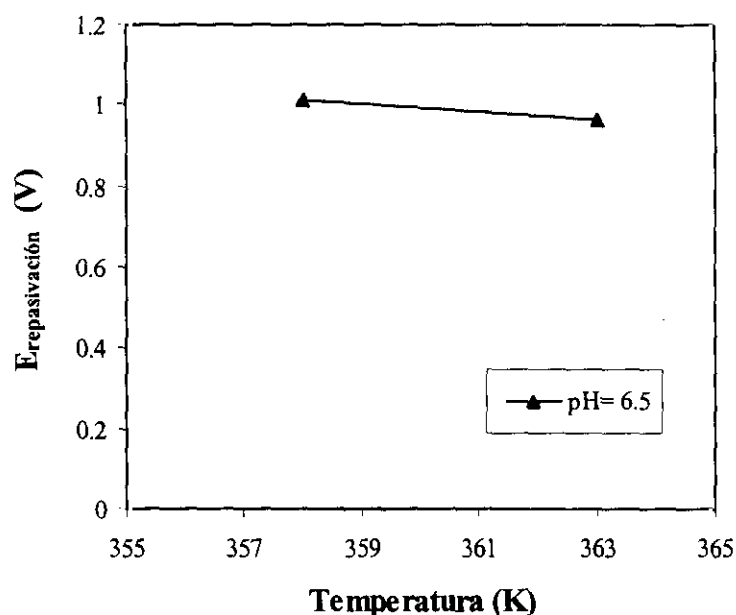


Figura 177. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para pH 6.5.

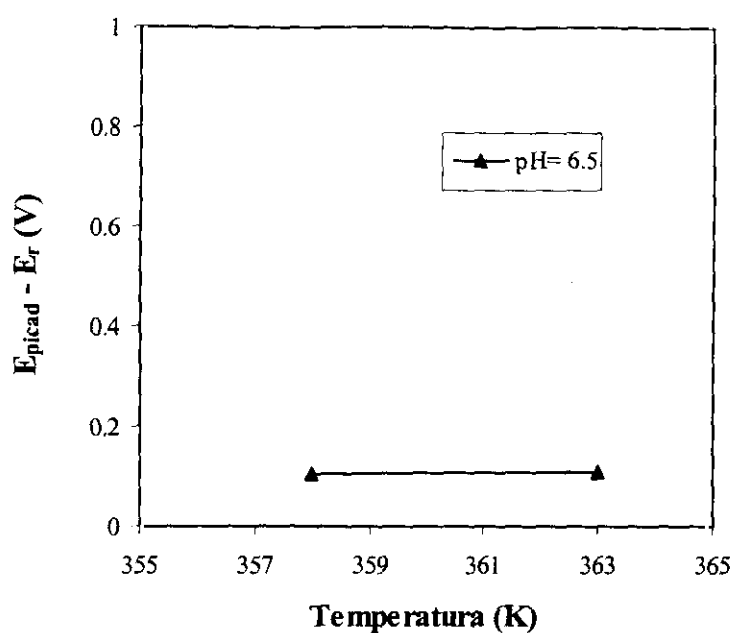


Figura 178. Diferencia entre el potencial de resqueio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para pH 6.5.

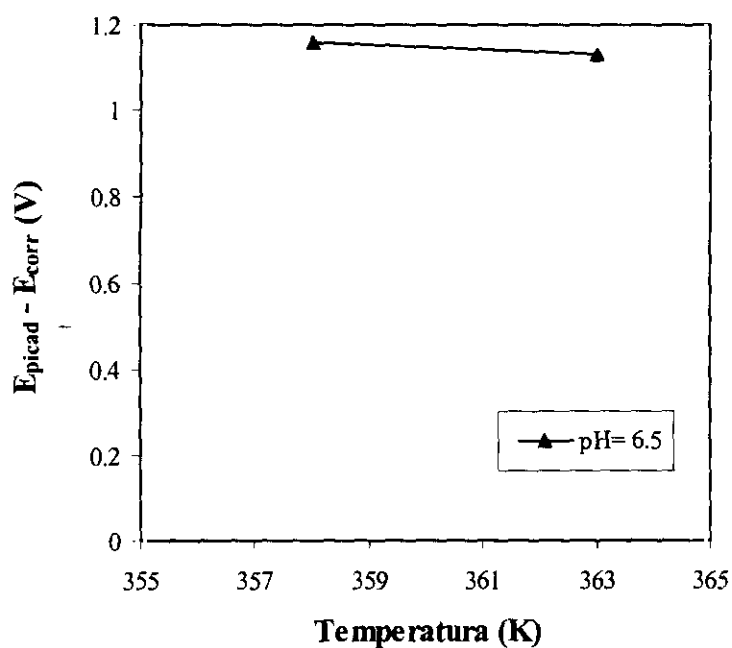


Figura 179. Diferencia entre el potencial de resqueio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para pH 6.5.

La variación del potencial de picadura en función de la temperatura para la concentración de 400 ppm de Cl^- a pH 6.5 se muestra en la figura 176. Se puede observar que el potencial de picadura disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura.

En la figura 177 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para pH 6.5. Se observa como el potencial de repasivación también disminuye ligeramente al aumentar la temperatura.

Al representar en la figura 178, como varía la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura para pH 6.5 se puede observar que al aumentar la temperatura las diferencias entre estos dos valores son prácticamente constantes. El potencial de picadura y el potencial de repasivación se encuentran muy cercanos, en estas condiciones el material tiene una gran capacidad para repasivar las picaduras que se puedan nuclear.

En la figura 179 se muestra la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura para pH 6.5 a la concentración de 400 ppm de Cl^- . Se observa como la tendencia a la nucleación de picaduras es pequeña, ya que la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión es, aproximadamente, de 1.1 V, manteniéndose prácticamente constante al aumentar la temperatura.

B.3 600 ppm de Cl^-

En la figura 180 se representa la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a diferentes pH para una concentración de 600 ppm de Cl^- . Al igual que en los casos anteriores, el aumento de temperatura contribuye a disminuir ligeramente el valor del potencial de picadura. Para una misma temperatura, se observa una pequeña disminución del potencial conforme aumenta el pH de 3.5 a 6.5.

El potencial de repasivación se comporta de manera semejante al potencial de picadura al aumentar la temperatura, para los valores de pH 3.5 y 6.5, según se muestra en la figura 181.

Se puede observar, en la figura 182, como al aumentar la temperatura las diferencias entre el potencial de picadura y repasivación aumentan ligeramente, siendo estas diferencias en general pequeñas, es decir el potencial de picadura y repasivación están muy cercanos. Cuando el material sufre ataque por picadura, en estas condiciones, tiene gran capacidad de repasivación. Al aumentar el pH se observa la misma tendencia, aunque las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación aumentan ligeramente.

Para estudiar la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH se representó la figura 183. Se observa una disminución de la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ al aumentar la temperatura y el pH. La tendencia a la nucleación de picaduras, en estas condiciones, aumenta al hacerlo la temperatura y el pH del medio.

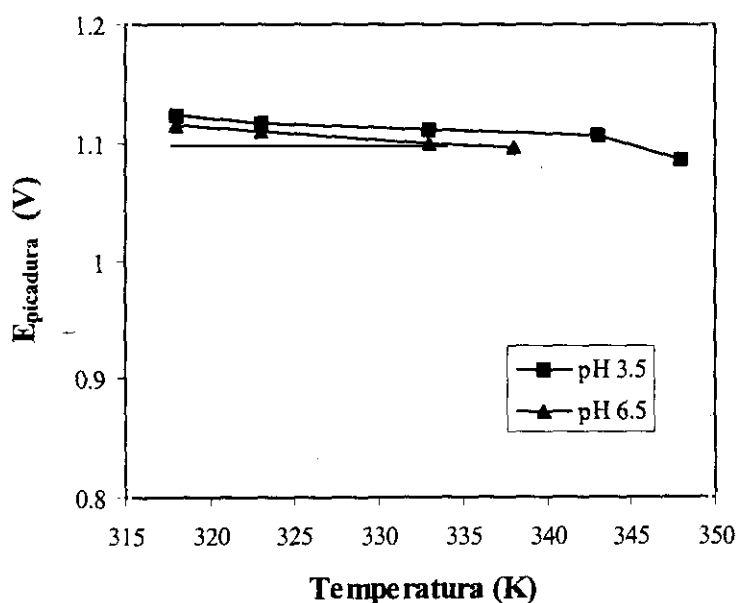


Figura 180. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

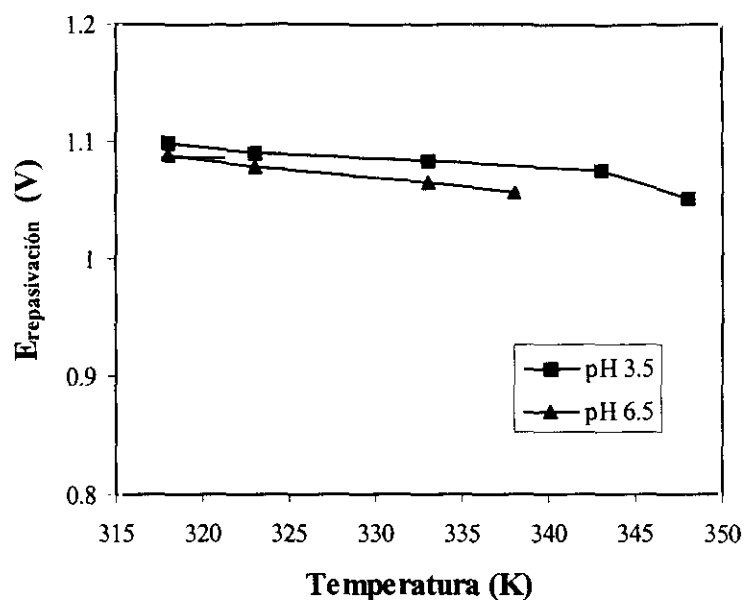


Figura 181. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

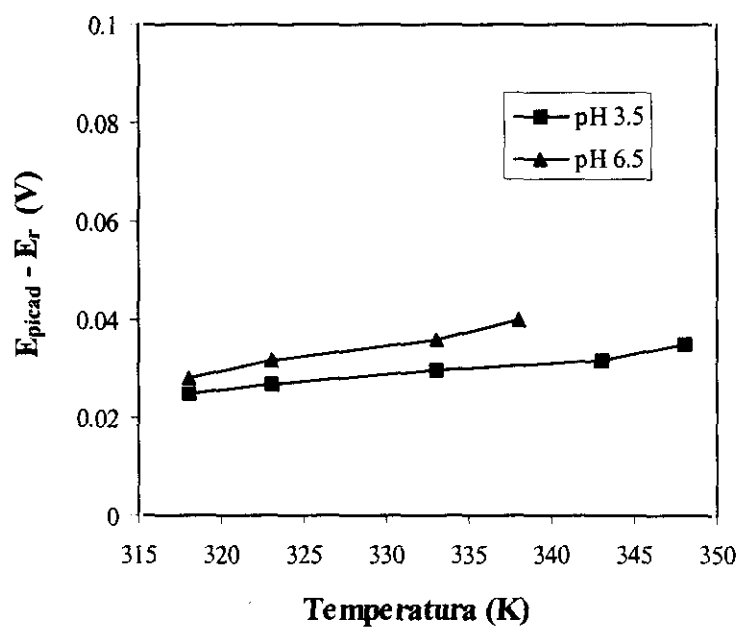


Figura 182. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

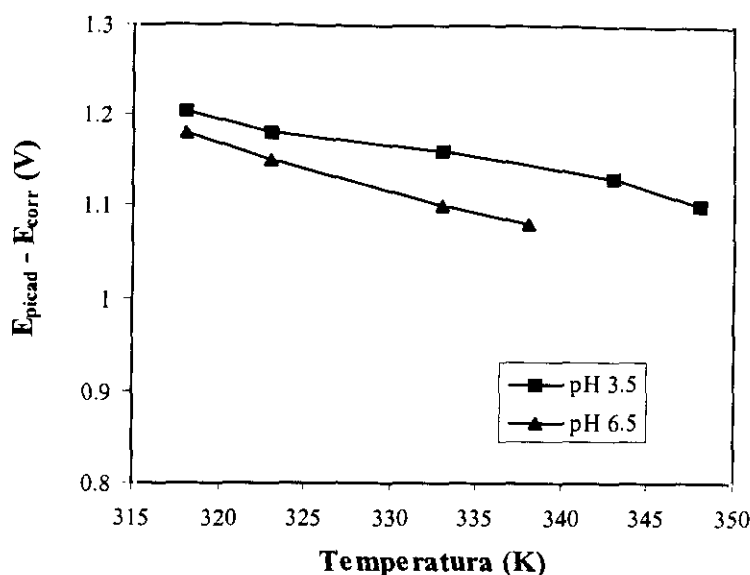


Figura 183. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

B.4 6000 ppm Cl^-

En la figura 184 se estudia la influencia de la temperatura al representar la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a diferentes pH para la concentración de 6000 ppm de Cl^- . Se observa como el potencial de picadura tiende ligeramente hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura. Para una misma temperatura el potencial de picadura es inferior cuanto mayor es el pH.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para 6000 ppm de Cl^- a diferentes pH se representa en la figura 185. Se puede ver que la variación del potencial de repasivación es similar a la variación del potencial de picadura.

La diferencia entre el potencial de picadura y repasivación en función de la temperatura para la concentración de 6000 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH se muestra en la figura 186. El potencial de picadura y el potencial de repasivación están muy próximos, por lo que el material, a pesar de sufrir ataque por picadura, tiene una alta capacidad de repasivación. Al aumentar la temperatura la diferencia $E_{\text{picad}} - E_r$ prácticamente se mantiene constante y aumenta ligeramente al pasar de pH 3.5 a 6.5.

Se muestra, en la figura 187, la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a diferentes valores de pH, para la concentración de 6000 ppm de Cl^- . Al igual que ocurría para el resto de las concentraciones ensayadas, la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura y el pH, lo cual significa que conforme aumentan estos parámetros, la tendencia a la nucleación de las picaduras del material B también aumenta.

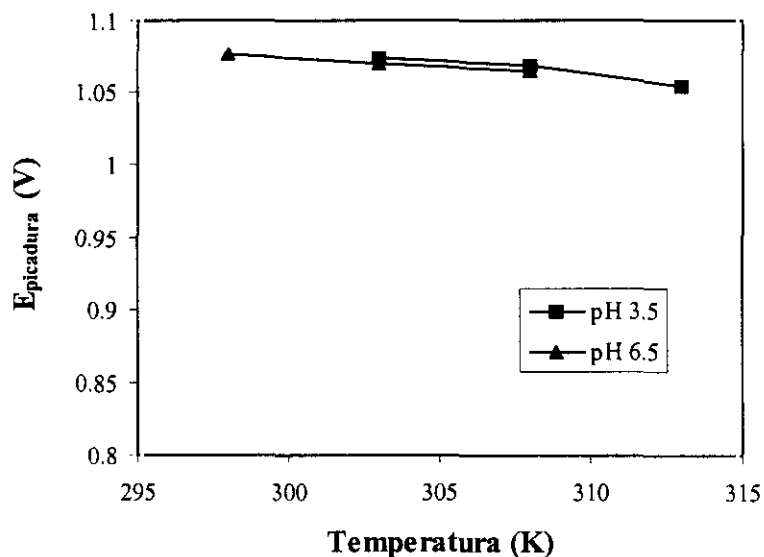


Figura 184. Variación del potencial de picadura frente a la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

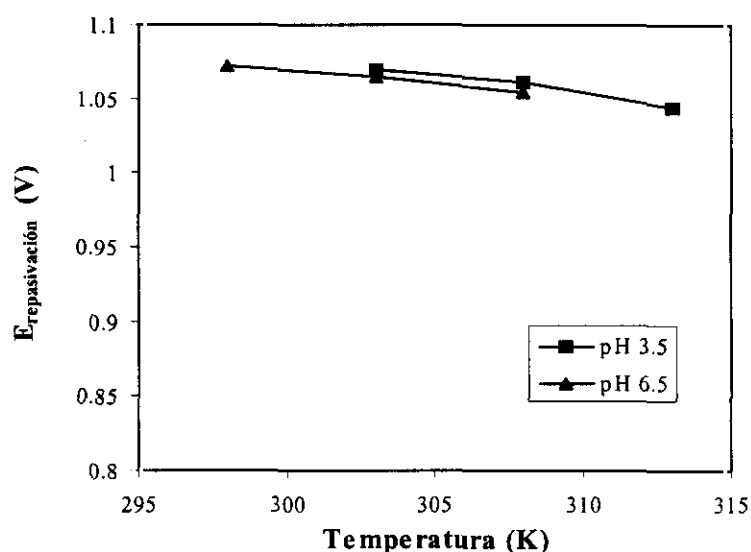


Figura 185. Variación del potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

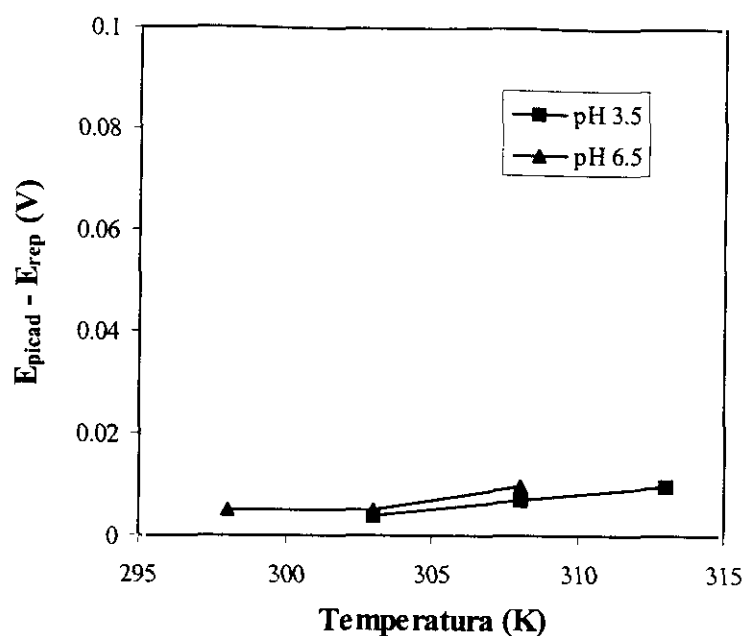


Figura 186. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

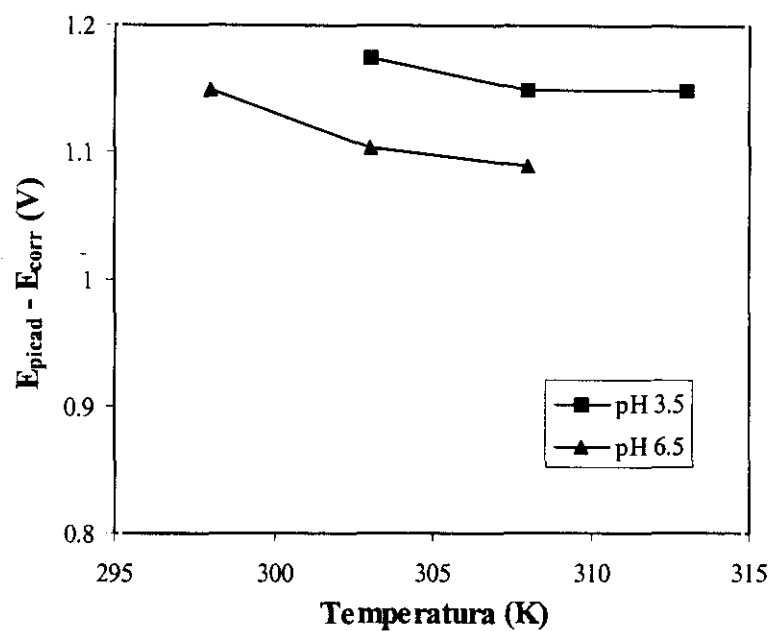


Figura 187. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión frente a la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

C) DISCUSIÓN

C.1 INFLUENCIA DEL pH

A pH 2 el material B no sufre corrosión por picadura a ninguna de las concentraciones agresivas ensayadas y al menos hasta la máxima temperatura de operación ensayada (363 K). Este material posee por tanto una elevada resistencia a la corrosión a este valor de pH.

Respecto a los otros valores de pH ensayados, al pasar desde pH 3.5 a 6.5, se produce una disminución del potencial de picadura, del potencial de repasivación y de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión, así como un aumento de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación.

Al valor de pH más ácido, 2, la capa pasiva es poco estable (el material se encuentra dentro de la zona de corrosión en el diagrama de Pourbaix) y el fenómeno de corrosión generalizada está favorecido, reduciéndose la actividad de la celda activa-pasiva lo que conduce a un aumento del potencial de picadura y del potencial de repasivación. Por el contrario, cuando el pH aumenta (pH 3.5 y 6.5), la actividad de la celda activa-pasiva es mayor y el ataque local está más favorecido, dando lugar a una reducción del potencial de picadura y del potencial de repasivación.

Respecto a la TCP se observa un comportamiento similar a los parámetros anteriores. Al aumentar el pH disminuye la TCP. En la figura 188 se representa la variación de la TCP en función de la concentración de cloruros al aumentar el pH. En general se observa un descenso muy acusado de la TCP al pasar de pH 2 a 3.5, entre 45 y 60 K a 600 y 6000 ppm de cloruros, mientras que a pH 3.5 y 6.5 la variación de la TCP se sitúa entre 0 y 5 K aproximadamente.

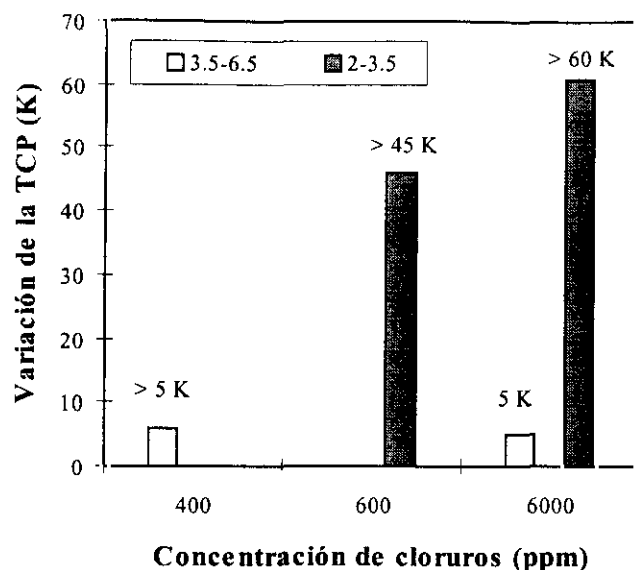


Figura 188. Variación de la TCP con el pH a 400, 600 y 6000 ppm de cloruros.

C.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS

La presencia de iones cloruro en disolución pueden producir la rotura local de la capa pasiva del material, y posteriormente contribuyen a aumentar la agresividad del electrólito en la cavidad que constituye la picadura incipiente.

Al aumentar la concentración de cloruros de las disoluciones ensayadas disminuye ligeramente el valor del potencial de picadura, el potencial de repasivación, la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión y aumenta la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión, ya que es mayor el número de iones agresivos que migran a la zona de ataque local y se alcanza antes la concentración crítica de iones cloruros dentro de la picadura.

La TCP disminuye también al aumentar la concentración de iones agresivos en el medio como se puede observar en la figura 189. En general se aprecia una disminución elevada de la TCP al aumentar la concentración de cloruros de 400 a 600 ppm de cloruros (entre 45 y 40 K a pH 3.5 y 6.5, respectivamente). A 600 ppm se alcanza la concentración crítica de iones cloruros en el interior de la picadura, por lo que su resistencia a este tipo de corrosión disminuye bruscamente respecto a las

anteriores concentraciones de cloruros (200 y 400 ppm). Igual ocurre a 6000 ppm de cloruros, la mayor concentración de las ensayadas, a la que el material muestra el peor comportamiento al ataque por picadura, como se puede ver por el valor de sus TCP a esta concentración.

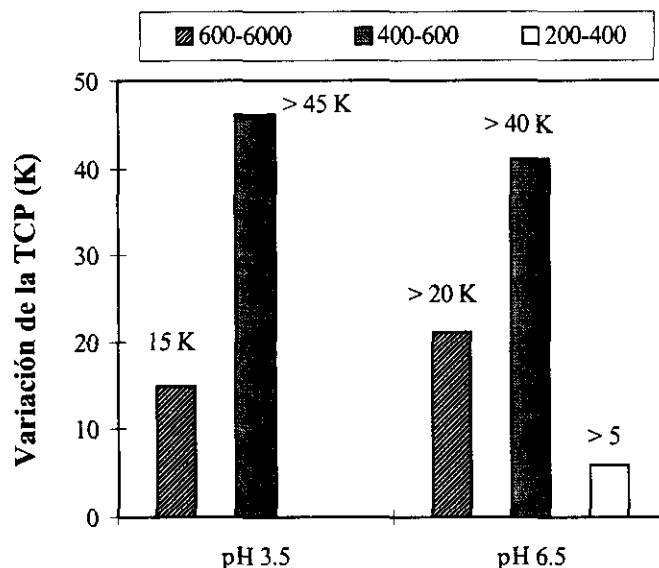


Figura 189. Variación de la TCP con la concentración de cloruros a pH 3.5 y 6.5.

C.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

El aumento de la temperatura, como ya se ha comentado, produce un descenso del potencial de picadura, del potencial de repasivación, de las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión y un aumento de las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión.

La tendencia a la nucleación de picadura, así como el crecimiento de las picaduras existentes en el material, está favorecida ligeramente al aumentar la temperatura. En general se observa que la tendencia a la corrosión por picadura del material B es más dependiente del pH y de la concentración de cloruros del medio agresivo que de la temperatura.

D) ESTUDIO MICROSCOPICO DE LAS PICADURAS

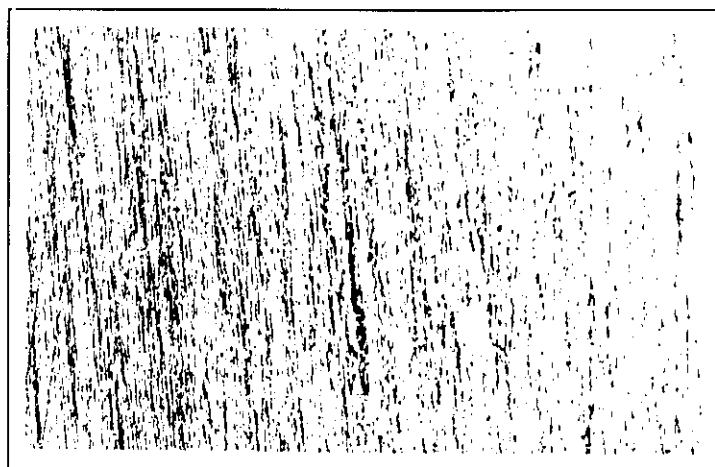
Las probetas ensayadas electroquímicamente a las diferentes concentraciones de Cl^- (200, 400, 600 y 6000 ppm), pH (2, 3.5 y 6.5) y temperaturas se observan en el microscopio óptico y electrónico de barrido con el fin de estudiar las características morfológicas y distribución de las picaduras.

En general se observa como al aumentar la temperatura aumenta el número de picaduras presentes por unidad de superficie de la probeta, así como su tamaño. A la TCP, las picaduras comienzan a nuclearse, por ello son poco numerosas y de pequeño tamaño. Conforme aumenta la temperatura, el número de picaduras aumenta y comienzan a crecer, de forma que cada vez se observan picaduras de mayor tamaño. Igual ocurre cuando se comparan las probetas ensayadas a una misma temperatura, pero a diferentes valores de concentración de Cl^- y pH.

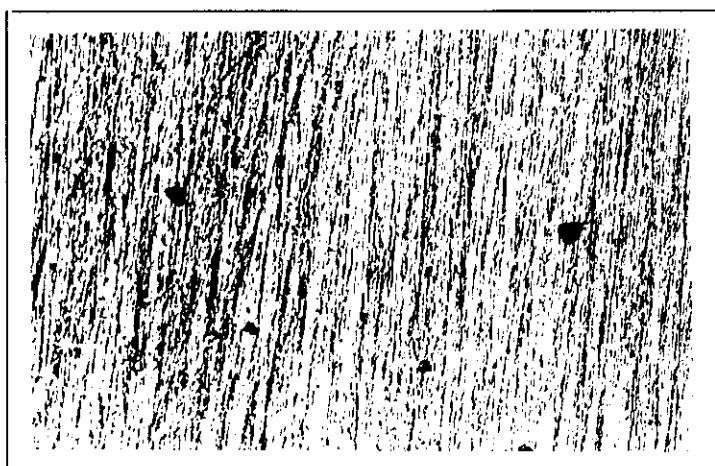
En la figura 190a se muestra el aspecto superficial del material B ensayado a polarización cíclica a la mayor concentración de cloruros y pH 2, 3.5 y 6.5 justo a la TCP. En la foto A), correspondiente a pH 2, se observan las rayas de desbaste en la superficie del material y no se aprecia ataque por picadura ya que la TCP es superior a 363 K a este valor de pH. En las fotos B) y C) se observan, en general, pequeñas picaduras en toda la superficie del material y sólo un número muy reducido de picaduras de mayor tamaño. Como estas fotos corresponden a la TCP las picaduras han comenzado a nuclearse pero apenas han tenido tiempo de crecer.

A 600 ppm de cloruros y 328 K (55°C) se puede observar, en la figura 190b, como varía el aspecto de la superficie de la probeta al aumentar el pH. A pH 2 la probeta no sufre ataque por picadura ya que fue ensayada a una temperatura muy inferior a la TCP. En la foto B) correspondiente a pH 3.5 se observan numerosas picaduras pequeñas y alguna de mayor tamaño. Como la temperatura de ensayo es cercana a la TCP las picaduras no han crecido. En la foto C) además de verse picaduras pequeñas se observan picaduras mayores distribuidas a lo largo de todo del material.

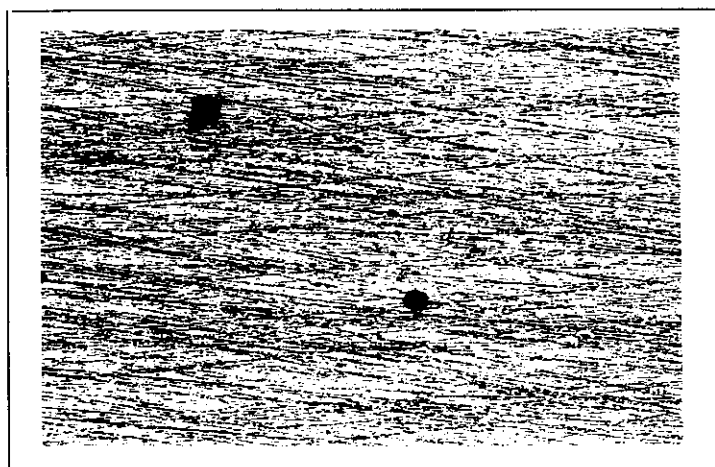
En la figura 190c se presenta el aspecto del material B después de ser ensayado electroquímicamente a pH 3.5 y 323 K a diferentes concentraciones de cloruros, con el fin de estudiar la influencia de la concentración de cloruros. A 400 ppm no se produce ataque por picadura, apareciendo en la fotografía A) las rayas del desgaste. Al aumentar la concentración de cloruros a 600 y 6000 ppm de iones agresivos aumenta el número de picaduras presentes en el material, como se observa en las fotos B) y C).



(A)



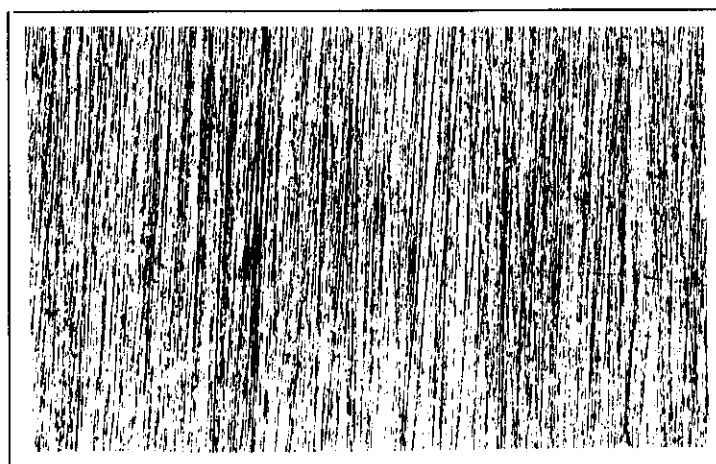
(B)



(C)

Figura 190a. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros a la TCP. (100X)

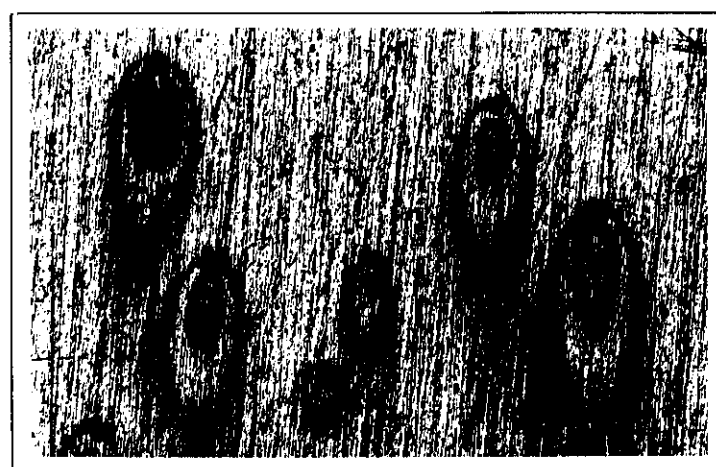
A) pH 2, TCP < 363 K; B) pH 3.5, 303 K; C) pH 6.5, 298 K



(A)



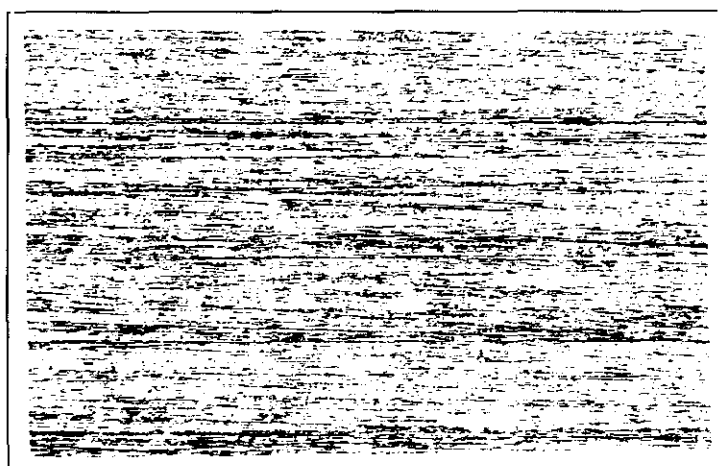
(B)



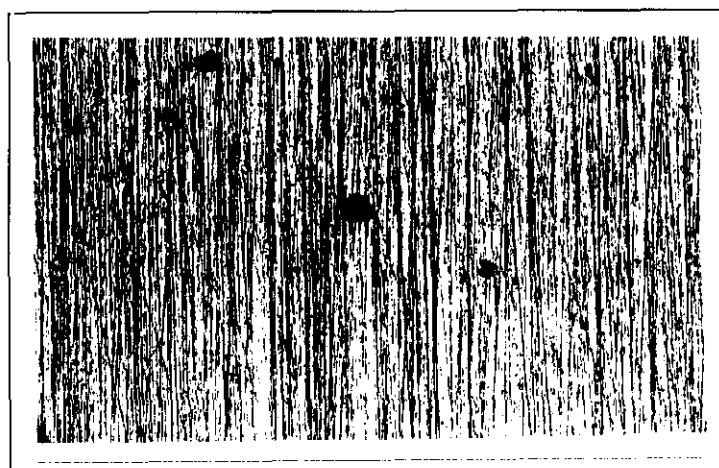
(C)

Figura 190b. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a 600 ppm de cloruros a 328 K (temperatura superior a la TCP, excepto a pH 2).

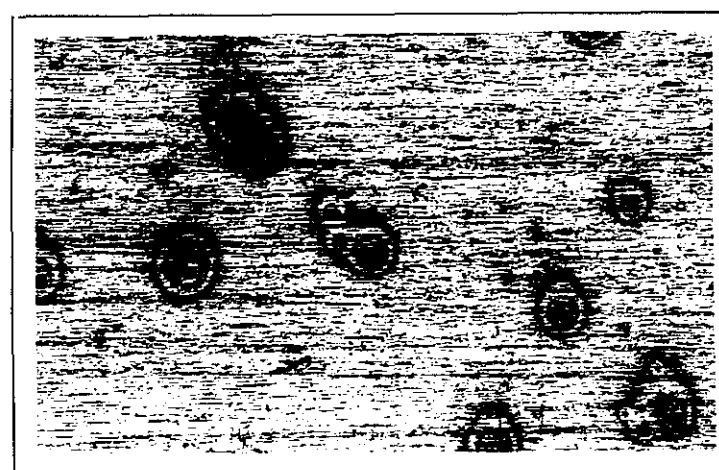
A) pH 2; B) pH 3.5 ; C) pH 6.5; (Todas a 100X)



(A)



(B)



(C)

Figura 190c. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a pH 3.5 y 323 K para concentraciones de cloruros de:
A) 400 ppm; B) 600 ppm; C) 6000 ppm; (Todas a 100X)

3.2.1.2.2 DISOLUCIONES MEZCLAS DE CLORURO-FLUORURO

Se realizaron ensayos de polarización cíclica en disoluciones que contenían distintas concentraciones de cloruros y de fluoruros (200, 400, 600 y 6000 ppm de cada anión). Cada concentración se ensayó a pH 2, 3.5 y 6.5 y a diferentes temperaturas. De las curvas de polarización obtenidas en cada caso se calcularon el potencial de picadura (E_{picad}), el potencial de repasivación (E_r) y el potencial de corrosión (E_{corr}).

A) TEMPERATURA CRÍTICA DE PICADURA

A temperatura ambiente (298 K) se produce corrosión por picadura en todos los ensayos electroquímicos de polarización cíclica que se realizaron a las diferentes concentraciones y pH. La TCP en estos medios se encuentra por debajo de la temperatura ambiente. Se realizaron ensayos a una temperatura cinco grados menor, y también se producía este tipo de corrosión localizada.

B) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL pH

Todos los ensayos de polarización cíclica de picadura para el acero inoxidable superaustenítico en diferentes concentraciones de mezclas cloruro-fluoruro fueron realizados a cuatro temperaturas diferentes: 293, 298, 303 y 308 K. A continuación se representan el potencial de picadura, el potencial de repasivación, las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a los diferentes valores de pH ensayados con objeto de estudiar como influye el aumento o disminución de temperatura en la resistencia a la corrosión por picadura del material en el medio de ensayo.

B.1 200 ppm de Cl^- + 200 ppm de F^-

En la figura 191 se muestra la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a pH 2, 3.5 y 6.5. A medida que aumenta la temperatura se observa como el potencial de picadura tiende ligeramente hacia valores más negativos. Al aumentar el pH de la solución agresiva el potencial de picadura también disminuye, siendo este descenso más acusado al pasar de pH 2 a 3.5 que al aumentar de pH 3.5 a 6.5.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes pH se representa en la figura 192, observándose un comportamiento similar al potencial de picadura.

La diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura se muestra en la figura 193. Se puede observar como estas diferencias prácticamente se mantienen constantes con el aumento de la temperatura. Al aumentar el pH, las diferencias $E_{\text{picad}} - E_r$ aumentan ligeramente. Al realizar el ensayo a relativamente bajas temperaturas el potencial de picadura y de repasivación están cercanos, las diferencias son muy pequeñas, se inicia en el material la nucleación de picaduras pero éstas no crecen al tener lugar una repasivación rápida.

En la figura 194 se representa la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura para los valores de pH de 2, 3.5 y 6.5. Se observa como la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuye ligeramente al aumentar la temperatura. Para un valor de temperatura constante, la diferencia disminuye al aumentar el pH del medio. La tendencia a la nucleación de las picaduras aumenta al elevar la temperatura y aumentar el valor de pH ensayado.

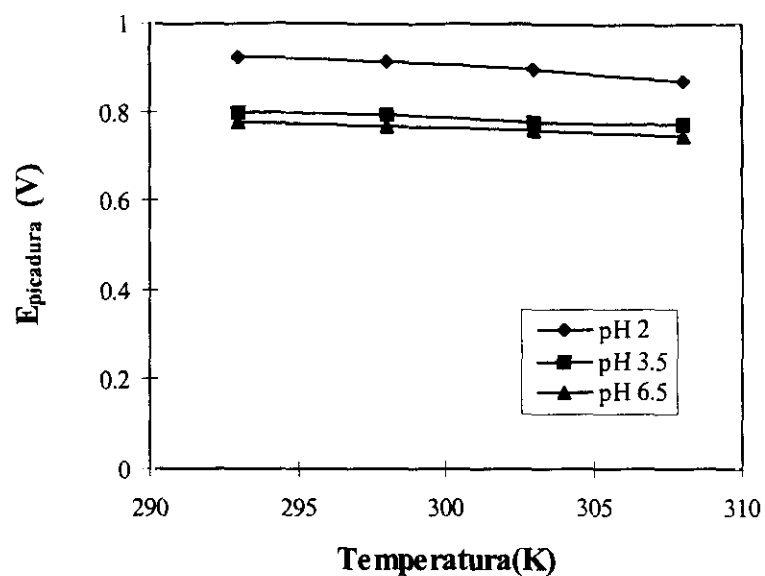


Figura 191. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

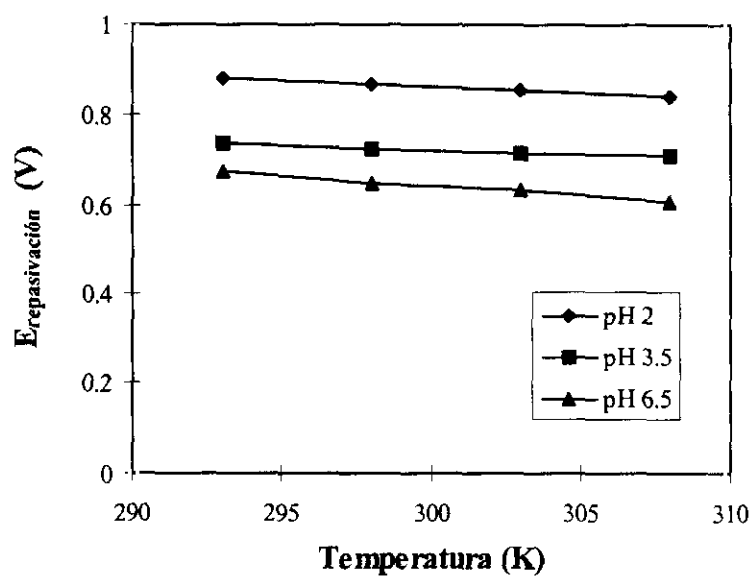


Figura 192. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

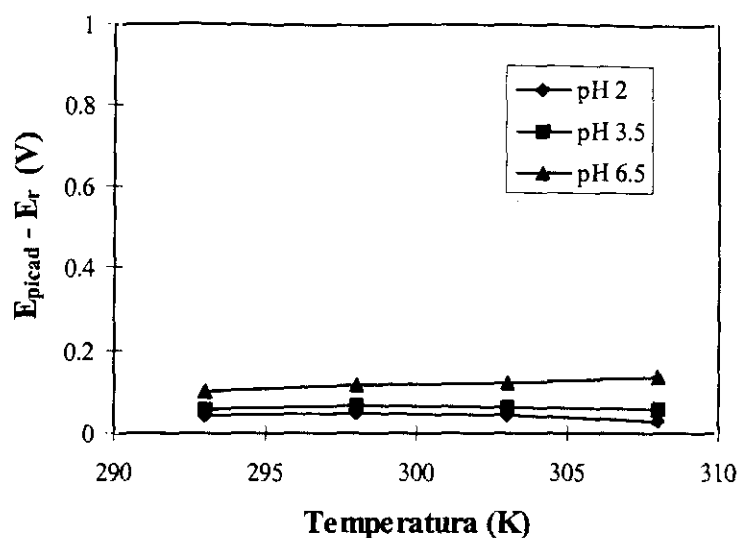


Figura 193. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

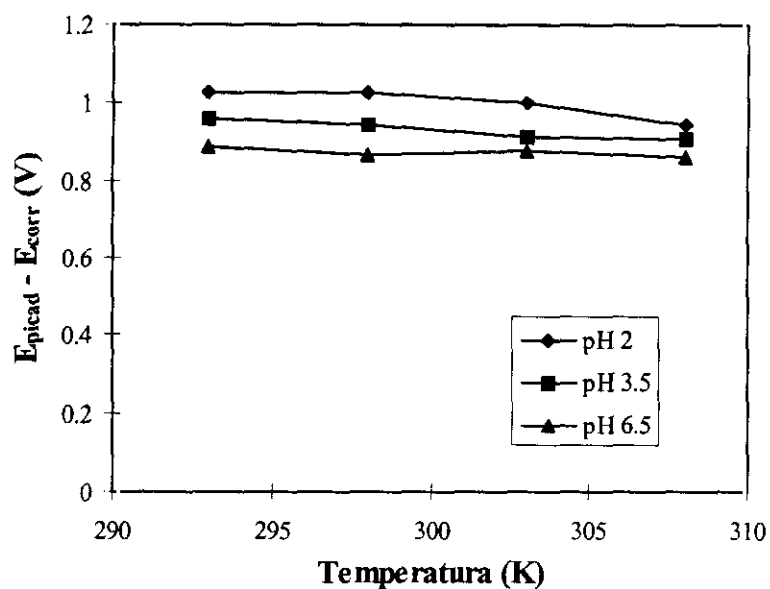


Figura 194. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

B.2 400 ppm de Cl^- + 400 ppm de F^-

A continuación se exponen los resultados obtenidos al estudiar la influencia de la temperatura y el pH en los potenciales de picadura y repasivación y en las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y el potencial de picadura y el potencial de corrosión, a la concentración de 400 ppm de cloruros y 400 ppm fluoruros a pH 2, 3.5 y 6.5.

La variación del potencial de picadura en función de la temperatura para la concentración de 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2, 3.5 y 6.5 se muestra en la figura 195. Se puede observar que el potencial de picadura disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura y el pH de manera similar a la variación del potencial de picadura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros.

En la figura 196 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes pH. Se observa la tendencia del potencial a evolucionar hacia valores más activos conforme aumenta la temperatura y el pH.

En la figura 197 se representa como varía la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes valores de pH. A las temperaturas ensayadas el potencial de picadura y el potencial de repasivación se encuentran muy próximos, por lo que las diferencias representadas son prácticamente constantes, aumentando ligeramente al pasar de pH 2 y 3.5 a pH 6.5. Cuando el material sufre ataque por picadura, en estas condiciones, tiene gran capacidad de repasivación y las pocas picaduras que han tenido tiempo de nuclearse apenas crecen.

La diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura para los diferentes valores de pH ensayados para una concentración de 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros se muestra en la figura 198. Cuando aumenta la temperatura se observa una ligera disminución de la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$; para un valor constante de temperatura, conforme el pH va aumentando la diferencia se hace menor.

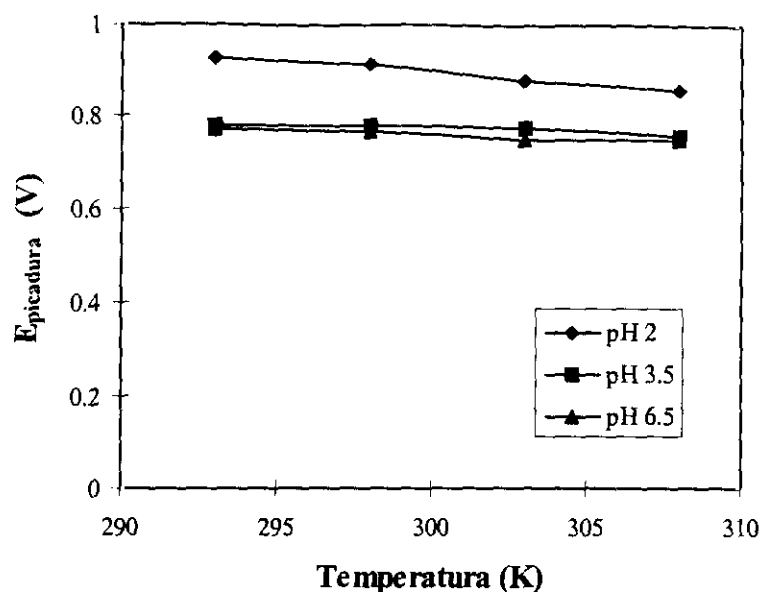


Figura 195. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

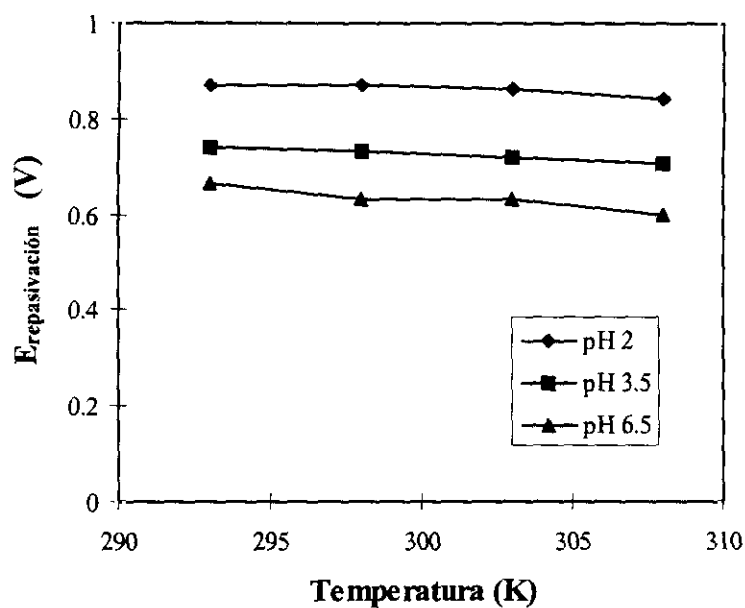


Figura 196. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

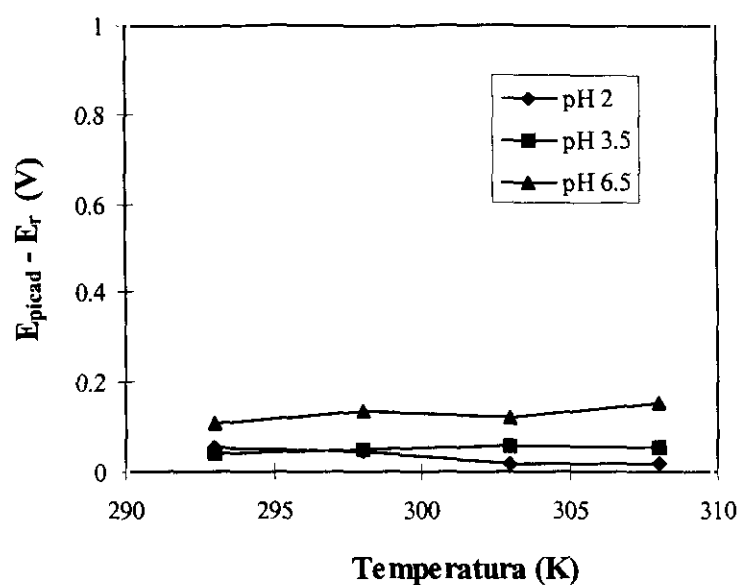


Figura 197. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

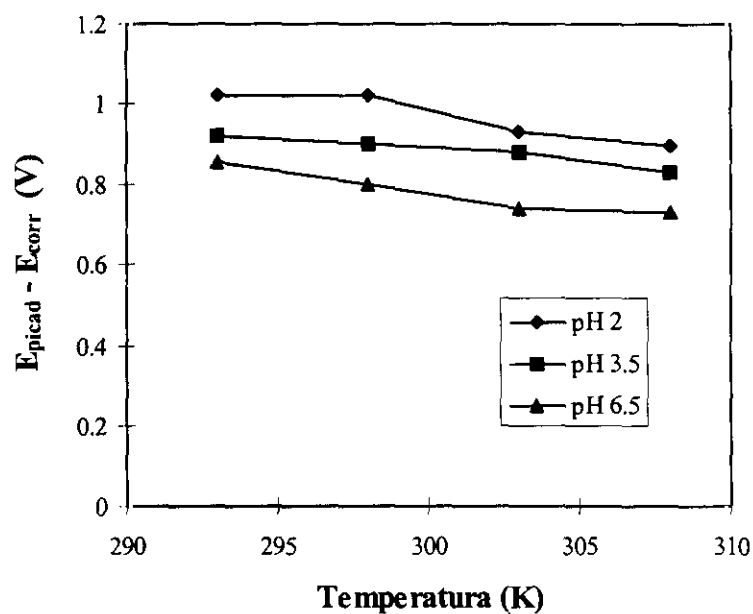


Figura 198. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

B.3 600 ppm de Cl^- + 600 ppm de F^-

La variación del potencial de picadura, la variación del potencial de repasivación, la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura, a diferentes pH para una concentración de 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros, se representan en las figuras 199-202, respectivamente.

En general, el comportamiento del material B, respecto a la corrosión por picadura, a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros a pH 2, 3.5 y 6.5 es semejante al comportamiento mostrado a las anteriores concentraciones de cloruros.

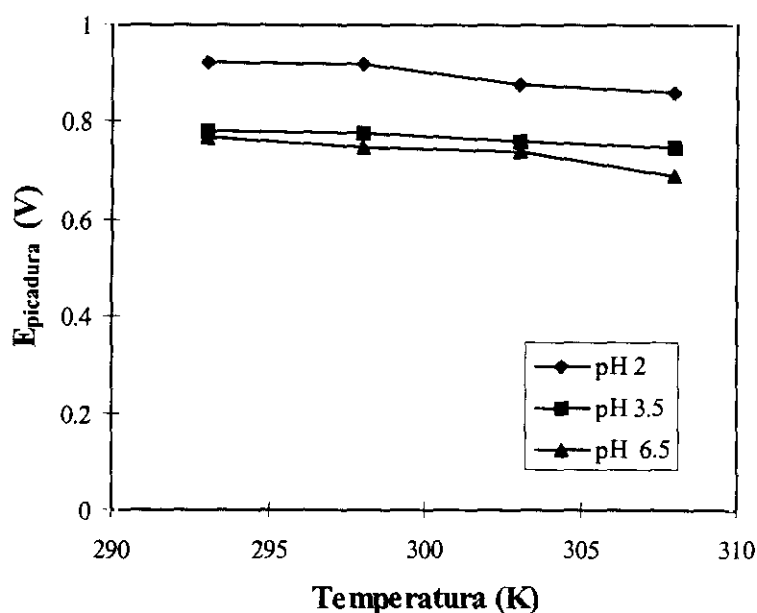


Figura 199. Variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

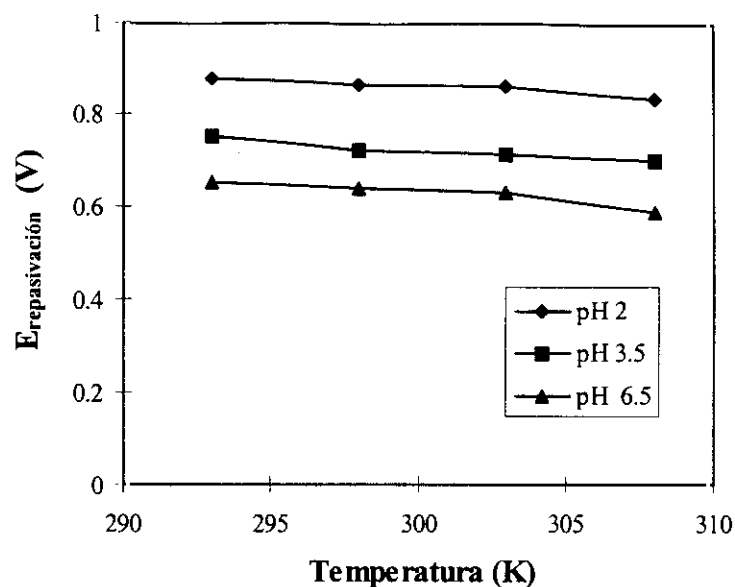


Figura 200 Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

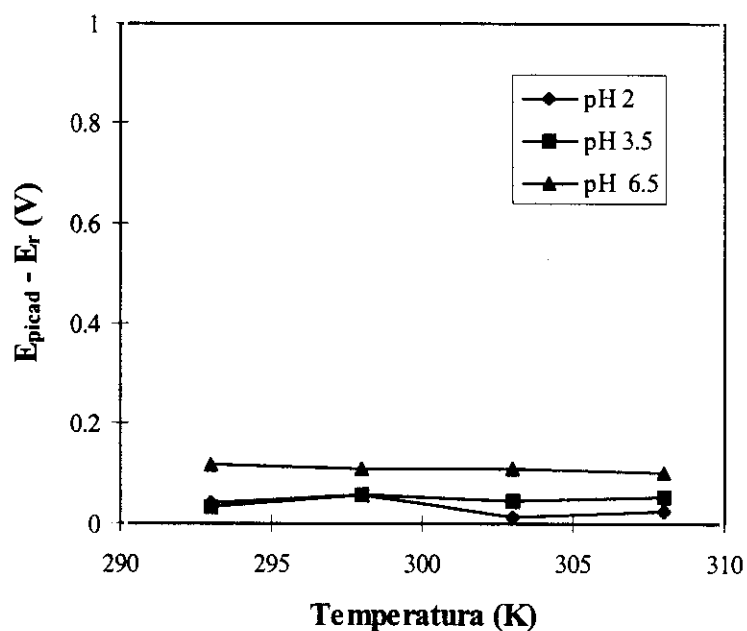


Figura 201. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

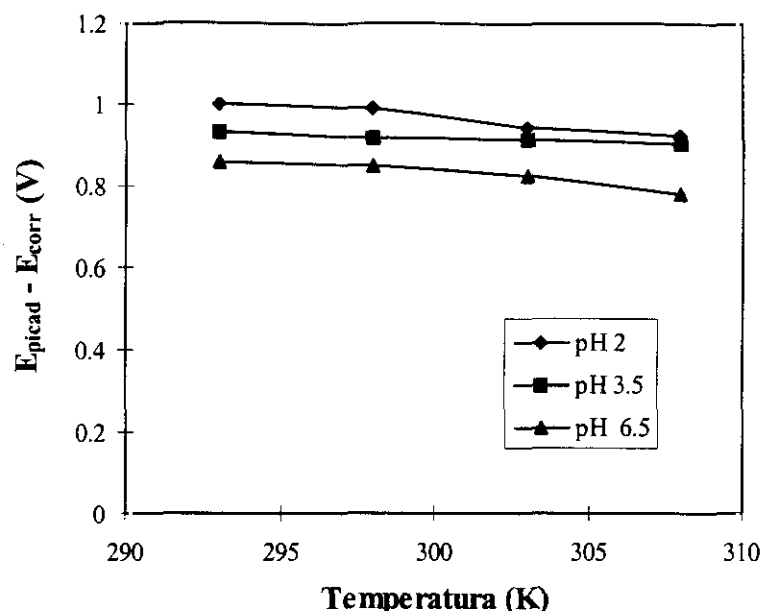


Figura 202. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

B.4 6000 ppm de Cl^- + 6000 ppm de F^-

A continuación se muestran las representaciones gráficas de potencial de picadura, potencial de repasivación, diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 12000 ppm de cloruros y fluoruros para los valores de pH 2 y 3.5 (figuras 203-206). A esta concentración ensayada y a pH 6.5 no se produce corrosión por picadura, sino corrosión generalizada.

Al igual que para concentraciones de cloruros y fluoruros menores, el aumento de temperatura y de pH disminuye ligeramente el potencial de picadura, el potencial de repasivación y la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ y se mantiene prácticamente constante la diferencia $E_{\text{picad}} - E_r$.

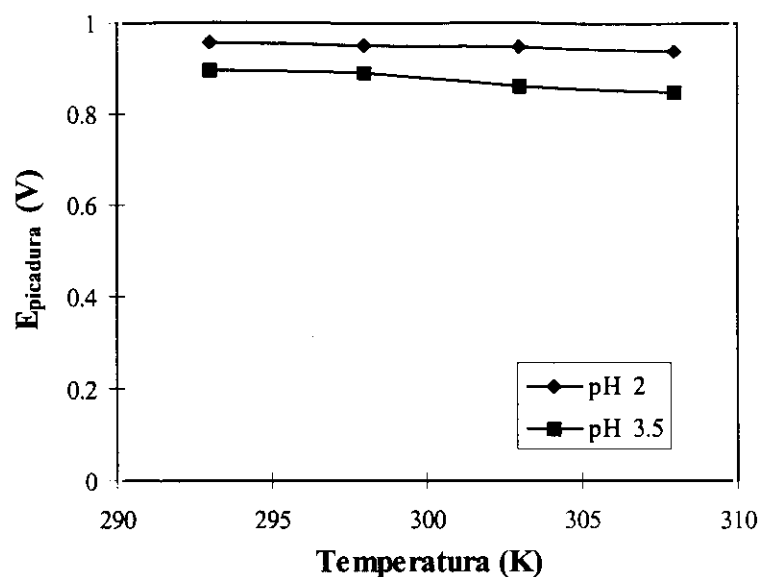


Figura 203. Variación del potencial de picadura frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

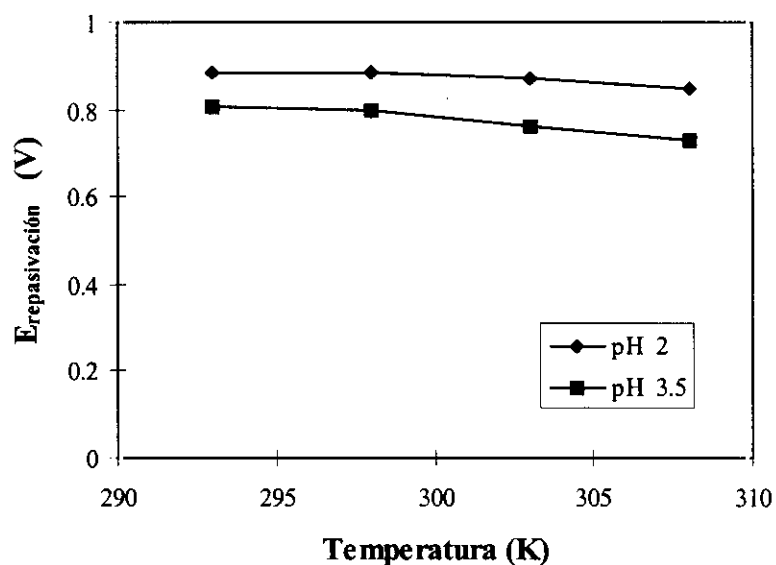


Figura 204. Variación del potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

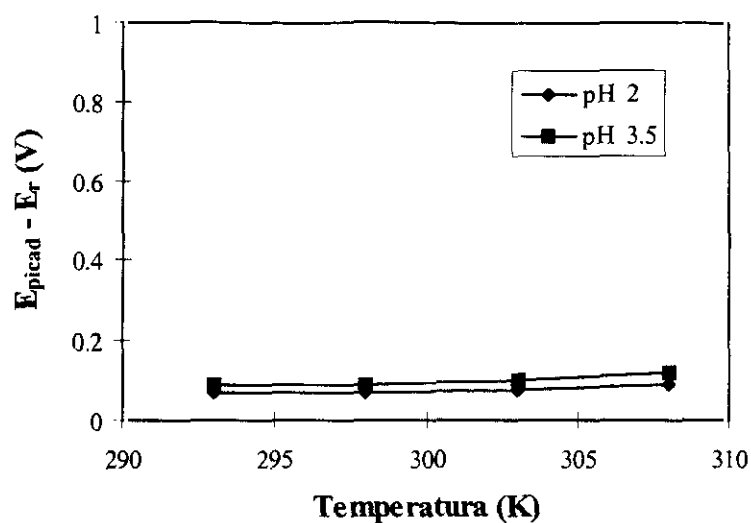


Figura 205. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

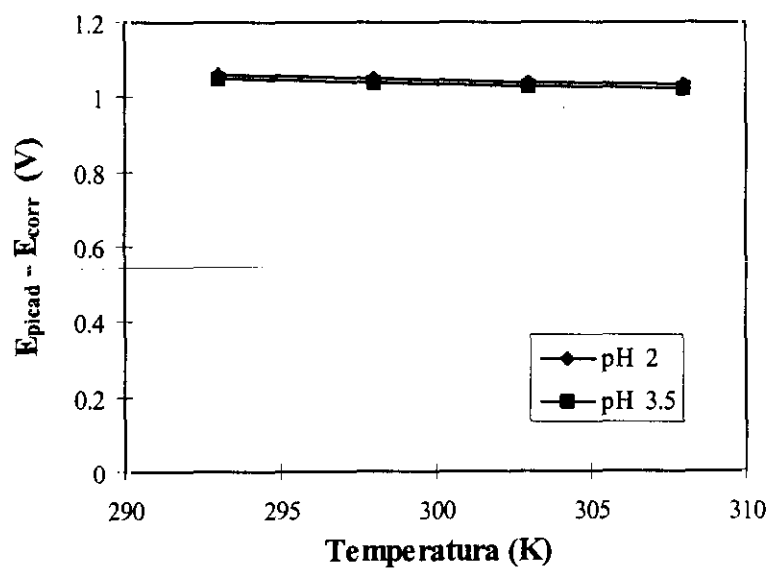


Figura 206. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

C) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y FLUORUROS Y DEL pH

Se realizaron representaciones gráficas semejantes a las que aparecen en el apartado anterior, pero a diferentes concentraciones de cloruro manteniendo la temperatura constante a 293, 298, 303 y 308 K (20, 25, 30 y 35°C), para estudiar como afecta la concentración de cloruros en el potencial de picadura, el potencial de repasivación y en las diferencias $E_{\text{picad}} - E_r$ y $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$.

En las figuras 207-210 se representan el potencial de picadura en función de la concentración de cloruros y fluoruros a diferentes valores de pH para 293, 298, 303 y 308 K, respectivamente. En general el potencial de picadura muestra un comportamiento similar en todos los casos: para una misma concentración de cloruros y fluoruros el potencial de picadura disminuye ligeramente a medida que aumenta el pH, siendo mayor el descenso del mismo al pasar de pH 2 a 3.5. El potencial de picadura prácticamente se mantiene constante al aumentar la concentración de iones agresivos, aunque para la concentración de 6000 ppm se observa un ligero aumento del mismo. A esta concentración empieza a predominar el ataque generalizado en la superficie de la probeta y el ataque localizado se produce en menor medida, lo que se refleja en un ligero aumento del potencial de picadura en estas condiciones.

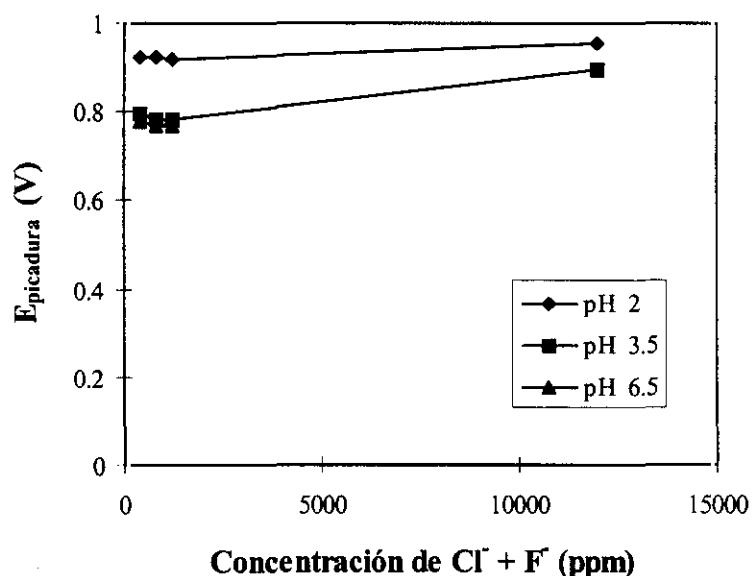


Figura 207. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

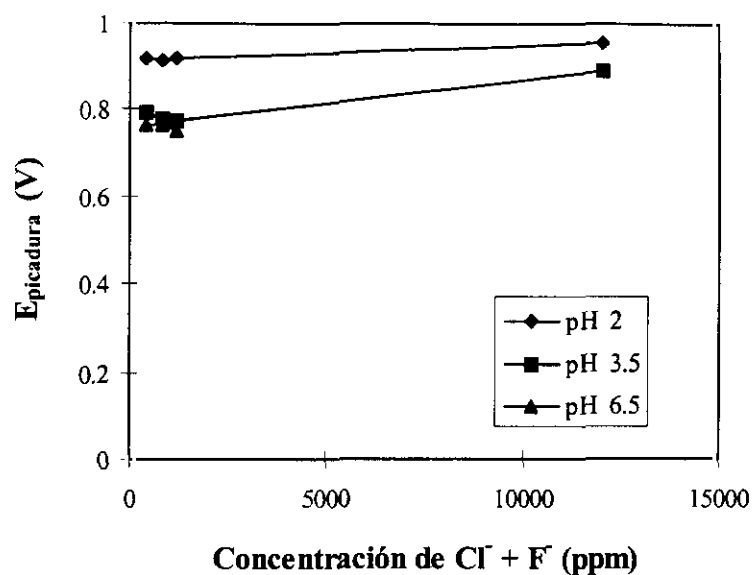


Figura 208. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

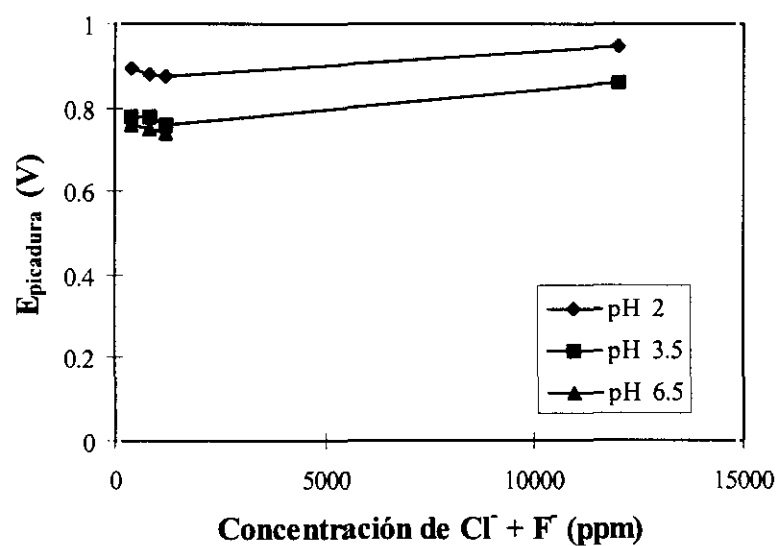


Figura 209. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

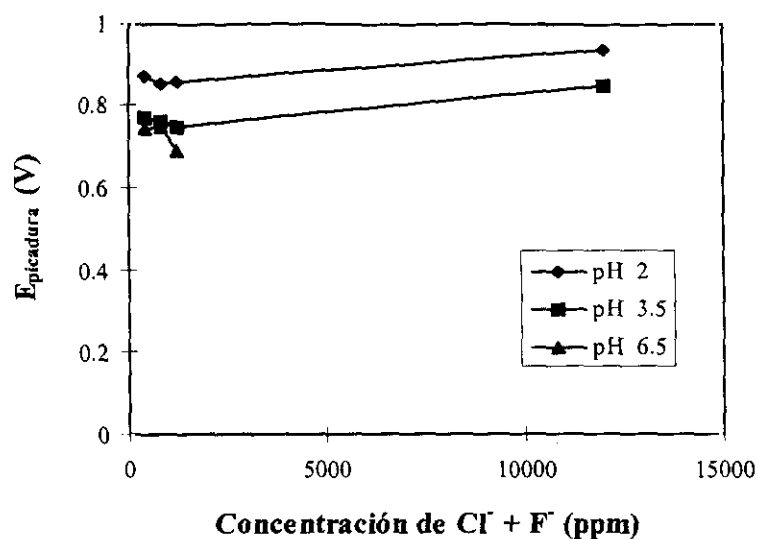


Figura 210. Variación del potencial de picadura en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

La variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros a 293, 298, 303 y 308 K y a diferentes valores de pH se representan en las figuras 211-214. En todos los casos se observa que el potencial de repasivación es más sensible a la variación de pH que a la variación de concentración de aniones agresivos, ya que prácticamente se mantiene constante al aumentar esta última, mientras que disminuye al aumentar el pH, para una misma concentración de iones agresivos.

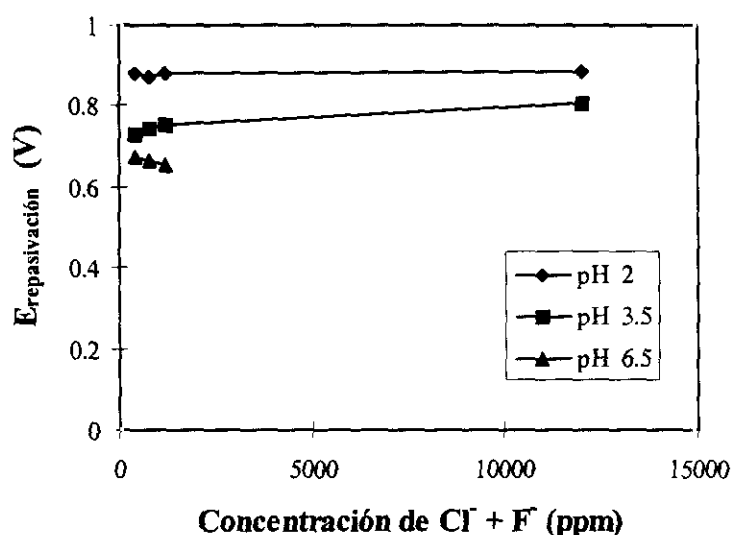


Figura 211. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K

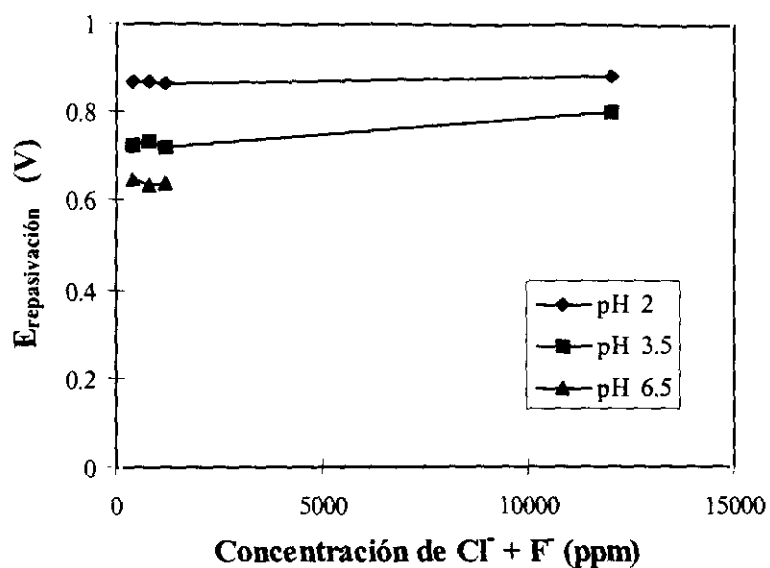


Figura 212. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K

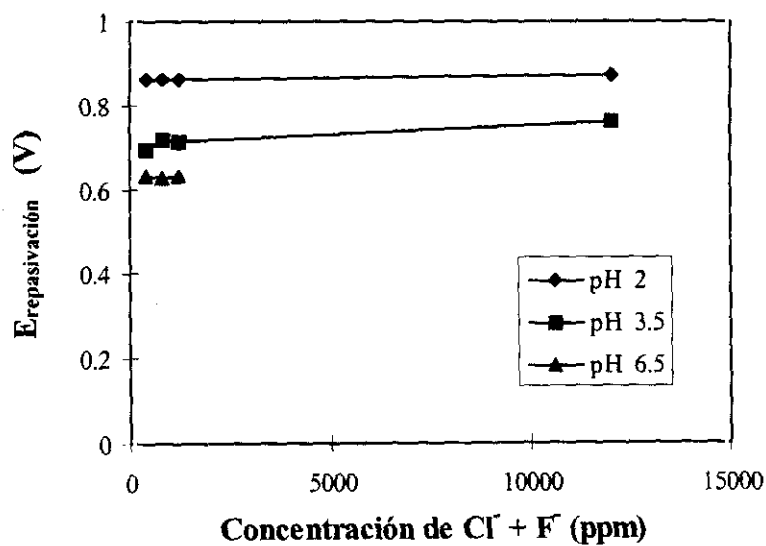


Figura 213. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

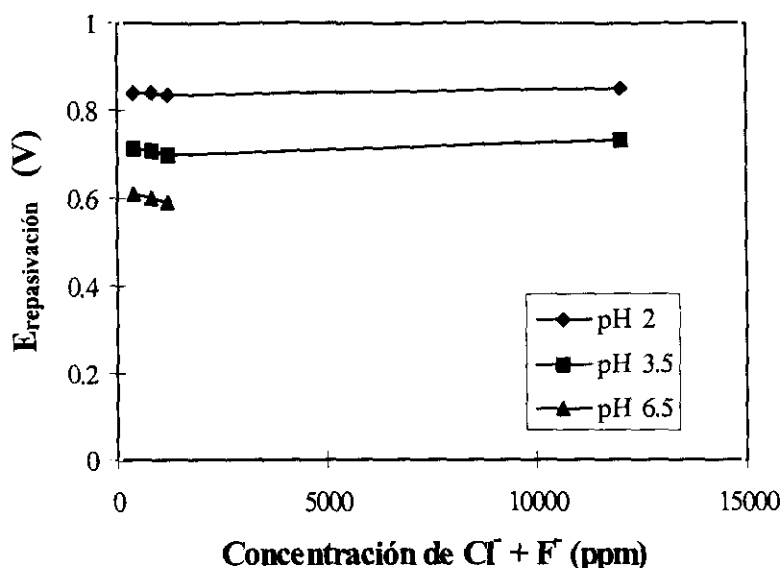


Figura 214. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

Las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293, 298, 303 y 308 K a diferentes valores de pH se muestran en las figuras 215-218. Se puede observar como al aumentar la concentración de iones agresivos la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación es muy pequeña, manteniéndose prácticamente constante a todas las concentraciones. En general, para una misma concentración de iones agresivos, las diferencias tienden a aumentar al hacerlo el pH de las soluciones agresivas, excepto a 293 y 298 K donde a pH 2 y 3.5 las diferencias se mantienen prácticamente constantes. En estas condiciones el material tiene una elevada capacidad de repasivación y cuando sufre ataque por picadura es capaz de repasivarse rápidamente. El aumento de la temperatura conduce a una disminución gradual de la capacidad de repasivación a medida que aumenta el pH del medio.

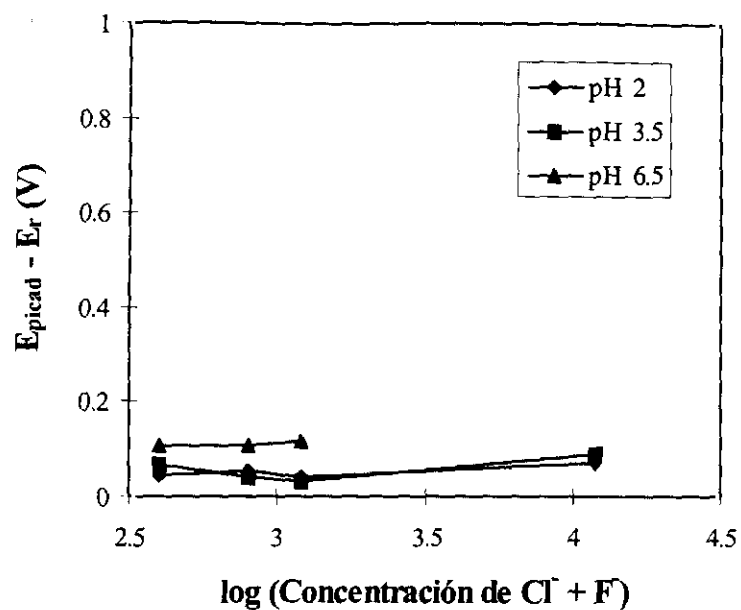


Figura 215. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

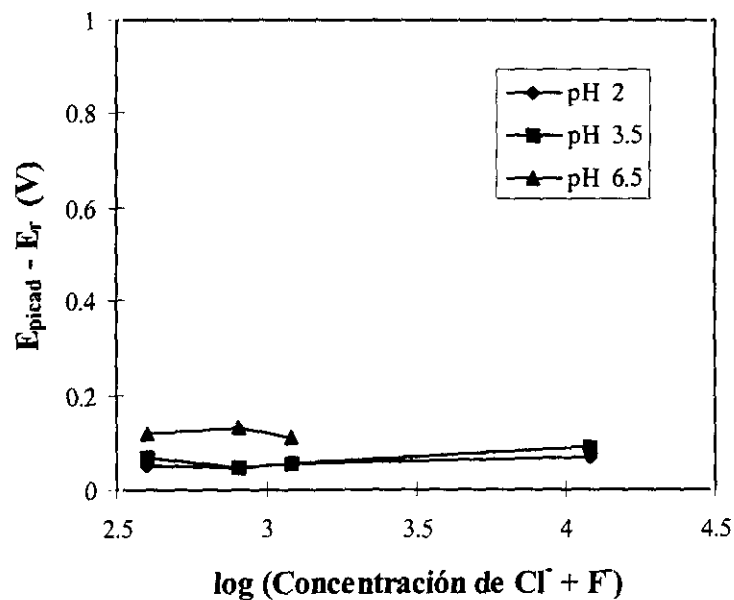


Figura 216. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

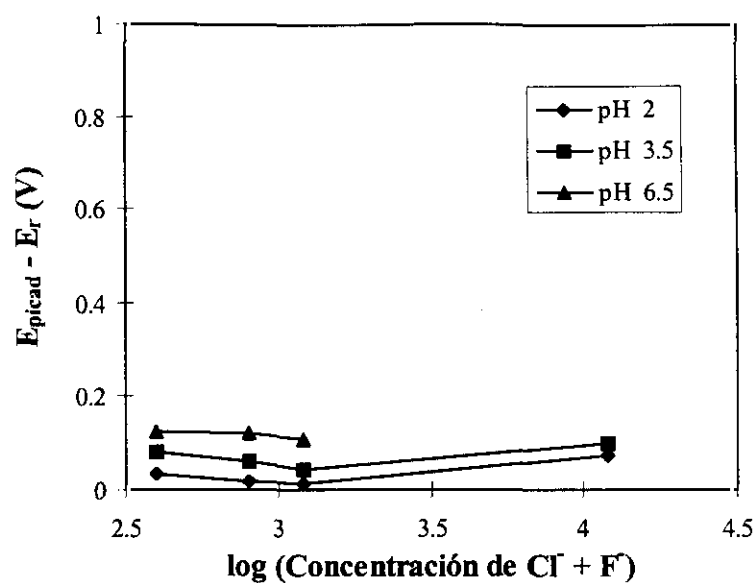


Figura 217. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

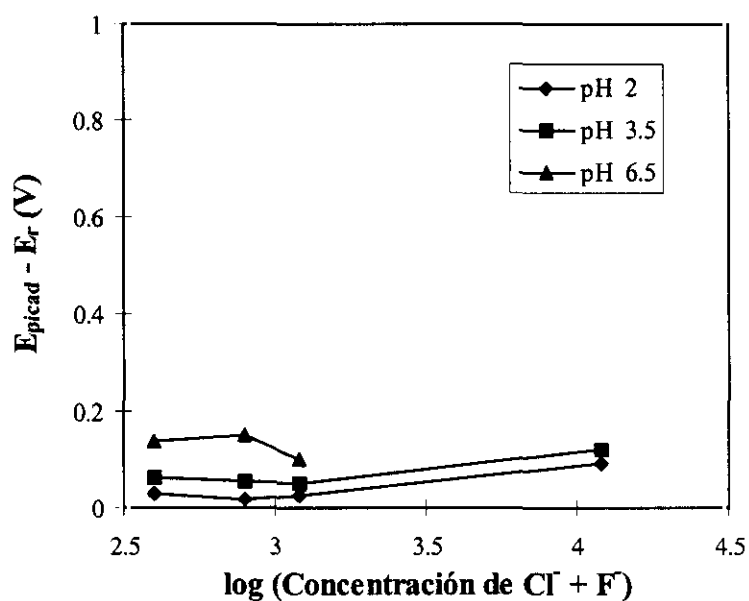


Figura 218. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

En las figuras 219-222 se representan las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros a los diferentes valores de pH ensayados, para las temperaturas de 293, 298, 303 y 308 K. Se observa en todas las figuras una tendencia a la disminución de $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ conforme aumenta el pH, para una concentración fija de iones agresivos. Respecto a la concentración de iones agresivos, en general, las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión disminuyen ligeramente al aumentar dicha concentración, aunque a partir de 600 ppm la tendencia es a aumentar ligeramente. Se puede decir que en estas condiciones el material B tiene una tendencia muy baja a la nucleación de picaduras y si alguna llega a formarse la capacidad de repasivación es alta, viéndose este comportamiento más afectado al aumentar el pH que la concentración de aniones agresivos.

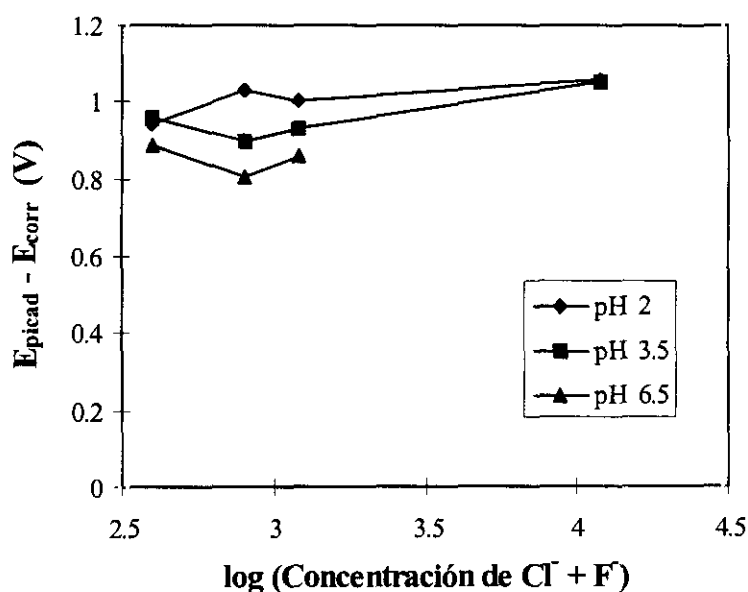


Figura 219. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

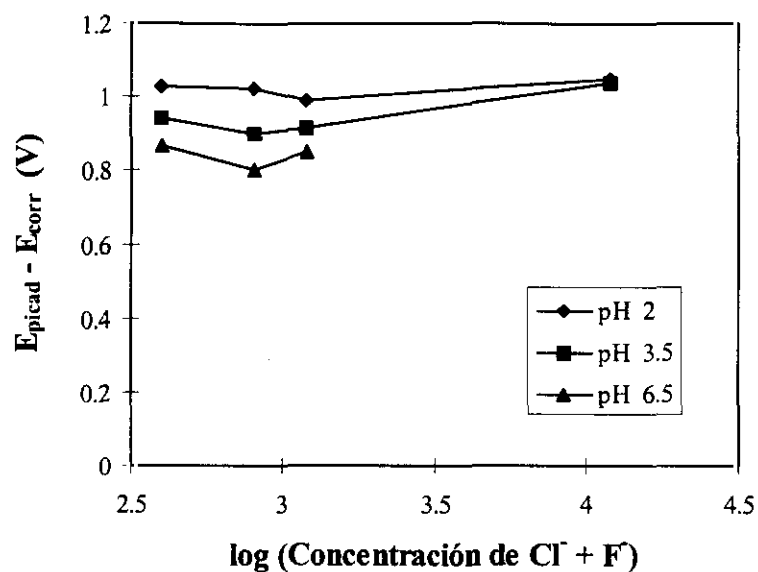


Figura 220. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

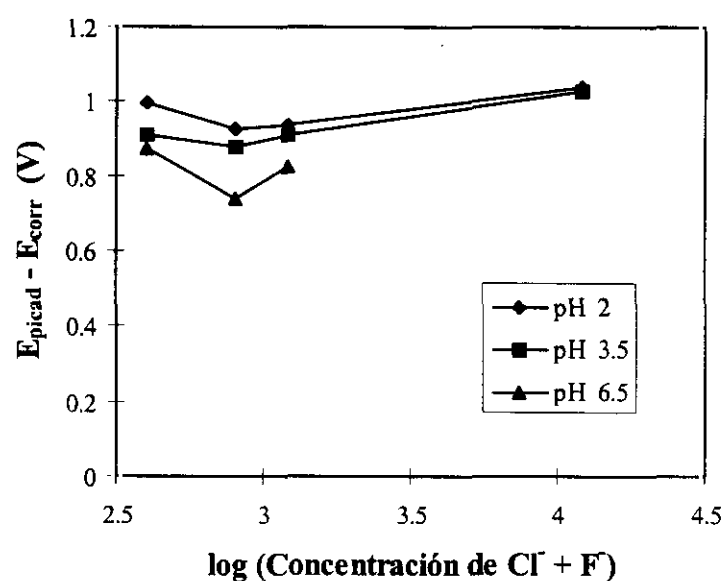


Figura 221. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

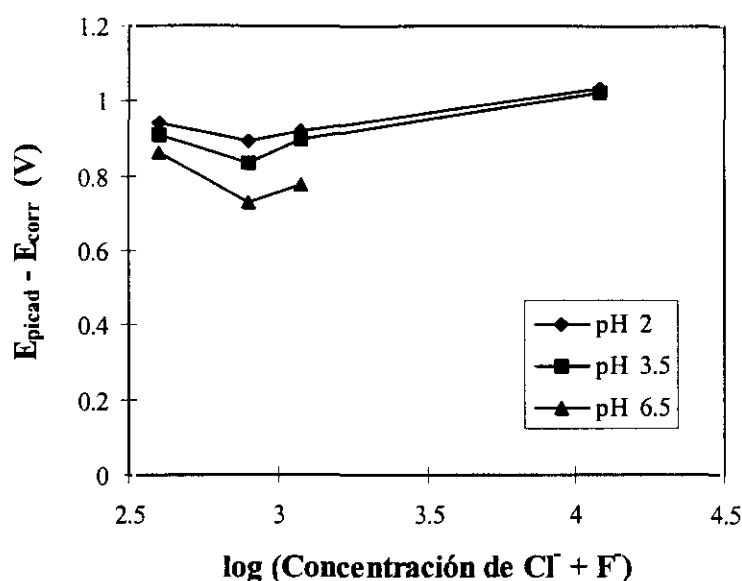


Figura 222. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

D) DISCUSIÓN

D.1. INFLUENCIA DEL pH

La resistencia del material B respecto a la corrosión por picadura en disoluciones de mezclas cloruro-fluoruro disminuye ligeramente al aumentar el pH de ensayo de 2 a 6.5. En general se observa una disminución mayor de los principales parámetros característicos de la resistencia a la picadura al pasar de pH 2 a 3.5, mientras que a pH 3.5 y 6.5 el material B muestra un comportamiento muy similar y posee potenciales de picadura y repasivación muy semejantes.

Cuando el nivel de acidez del electrolito está en torno a pH 2, el material alcanza la región de corrosión de su diagrama de Pourbaix, dando lugar a una reducción de la estabilidad de la capa pasiva. En estas condiciones, el fenómeno de corrosión generalizada está favorecido, reduciéndose la actividad de la celda activa-pasiva lo que conduce a un aumento del E_{picad} y E_r . Cuando el pH aumenta a 3.5 y 6.5, la actividad de la celda activa-pasiva es mayor lo que propicia el ataque local, dando lugar a una reducción de E_{picad} y E_r .

D.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y FLUORUROS

Al aumentar la concentración de iones agresivos se observa una ligera disminución del potencial de picadura, del potencial de repasivación y un ligero aumento de la tendencia a la nucleación y al crecimiento de las picaduras.

Para la mayor concentración estudiada, 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros, se produce ligero aumento de los valores de potencial de picadura y potencial de repasivación respecto a los valores obtenidos a menores concentraciones. Este aumento puede ser justificado teniendo en cuenta que a esta concentración se produce un ataque generalizado en el acero material B y el ataque por picadura tiene lugar en menor medida.

En la tabla 27 se muestran los valores medios de los coeficientes A y B que aparecen en la expresión que relaciona el potencial de picadura y el de repasivación con la concentración de los aniones agresivos:

$$E_{picad}, E_r = A + B \log [Cl + F] \quad (13)$$

	PICADURA	REPASIVACIÓN
\bar{A}	0.86	0.76
\bar{B}	-0.033	-0.030

Tabla 27. Valor medio de los coeficientes A y B para el material B en disoluciones de mezclas cloruros-fluoruros.

En base a los cálculos realizados la expresión (13) quedaría de la siguiente forma:

$$E_{picad} = 0.86 - 0.033 \log [Cl^- + F^-] \quad (14)$$

$$E_r = 0.76 - 0.030 \log [Cl^- + F^-] \quad (15)$$

Ambas expresiones son válidas para todas las concentraciones de aniones ensayadas excepto para 12000 ppm, concentración a la que el fenómeno de corrosión generalizada adquiere mayor importancia.

La TCP del material B en disoluciones de cloruros y fluoruros está por debajo de 293 K (20°C) a todas las concentraciones de iones agresivos ensayadas.

D.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Según se muestra en el apartado B), el aumento de la temperatura de las disoluciones agresivas produce una ligera disminución del valor del potencial de picadura y del potencial de repasivación y un ligero aumento de la tendencia a la nucleación de picaduras y al crecimiento de las ya existentes en el material B. En general el material presenta un buen comportamiento a la corrosión por picadura en las disoluciones de cloruros y fluoruros a todas las temperaturas de ensayo.

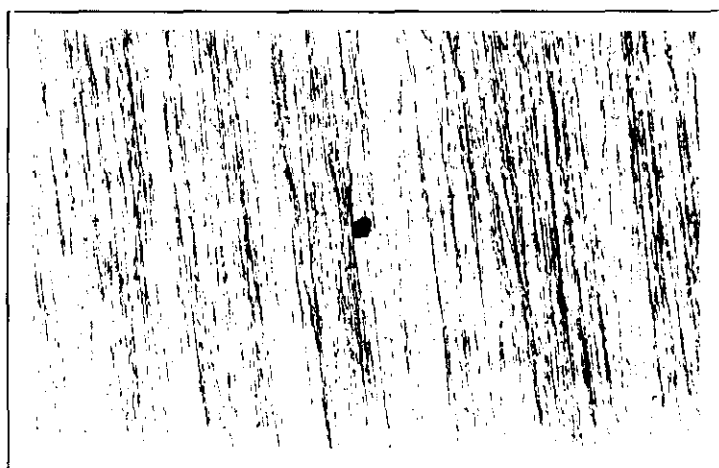
E) ESTUDIO MICROSCOPICO DE LAS PICADURAS

Las probetas después de ser ensayadas electroquímicamente a las diferentes concentraciones de cloruros y fluoruros (400, 800, 1200 y 12000 ppm), pH (2, 3.5 y 6.5) y diferentes temperaturas, se observan en el microscopio óptico y electrónico de barrido con el fin de estudiar las características morfológicas, tamaño y distribución de las picaduras.

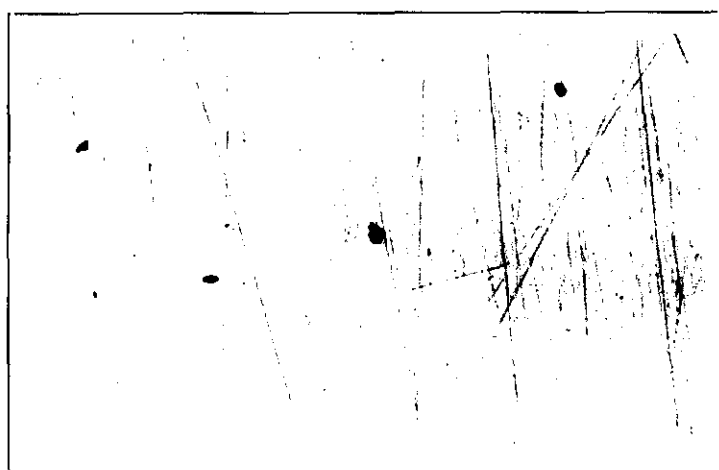
En la figura 223a se muestra el aspecto que presenta la superficie del material B ensayado electroquímicamente a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2 y diferentes temperaturas (298, 303 y 308 K). En general las probetas presentan picaduras que se hacen más numerosas y aumentan ligeramente de tamaño al elevar la temperatura.

El estado que presenta la superficie de diferentes probetas de material B ensayadas electroquímicamente a 308 K (35°C) y diferentes pH, a concentraciones de cloruros y fluoruros 800 y 12000 ppm, se muestra en las figuras 223b y 223c, respectivamente. En la figura 223b se observa como al pasar de pH 2 a 6.5 aumenta el número de picaduras, observándose en la fotografía C) la presencia de numerosas picaduras distribuidas a lo largo de toda la probeta. A la mayor concentración de iones agresivos y pH 6.5 se produce corrosión generalizada en determinadas áreas de la probeta como puede apreciarse en la fotografía C) de la figura 223c.

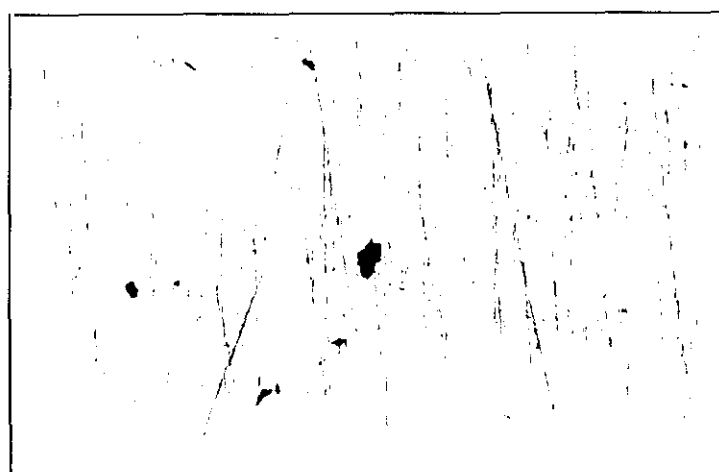
En la figura 223d se muestra un detalle de la superficie del material B observada bajo SEM a 308 K a 800 ppm de iones agresivos y pH 2, en la foto A), y a 1200 ppm de iones agresivos y pH 3.5, en la foto B). En general se observan picaduras pequeñas a lo largo de toda la superficie.



(A)



(B)



(C)

Figura 223a. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2. (100X)

A) A) 298 K; B) 303 K; C) 308 K

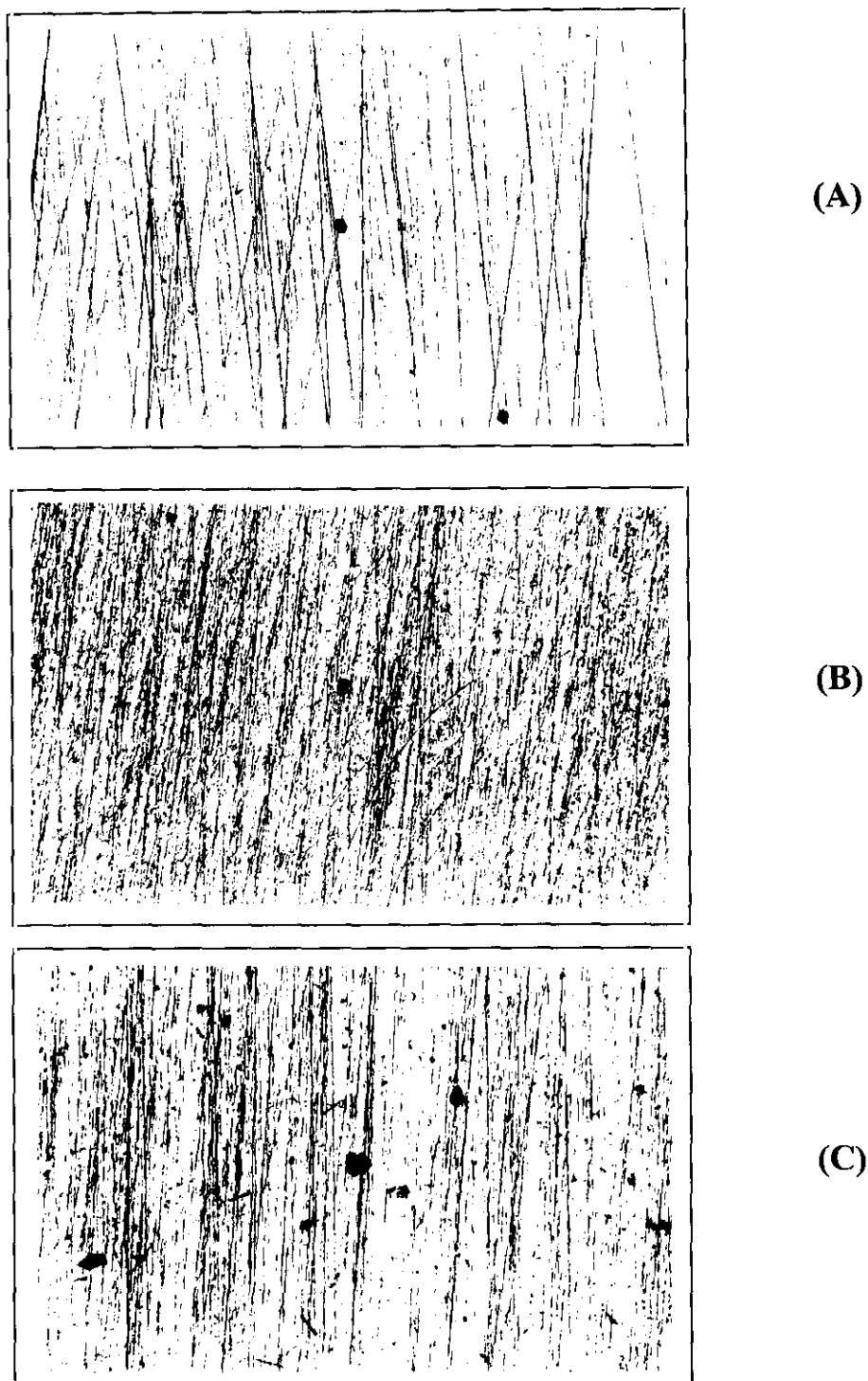


Figura 223b. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización ciclica a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a 308 K. (100X)

A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5

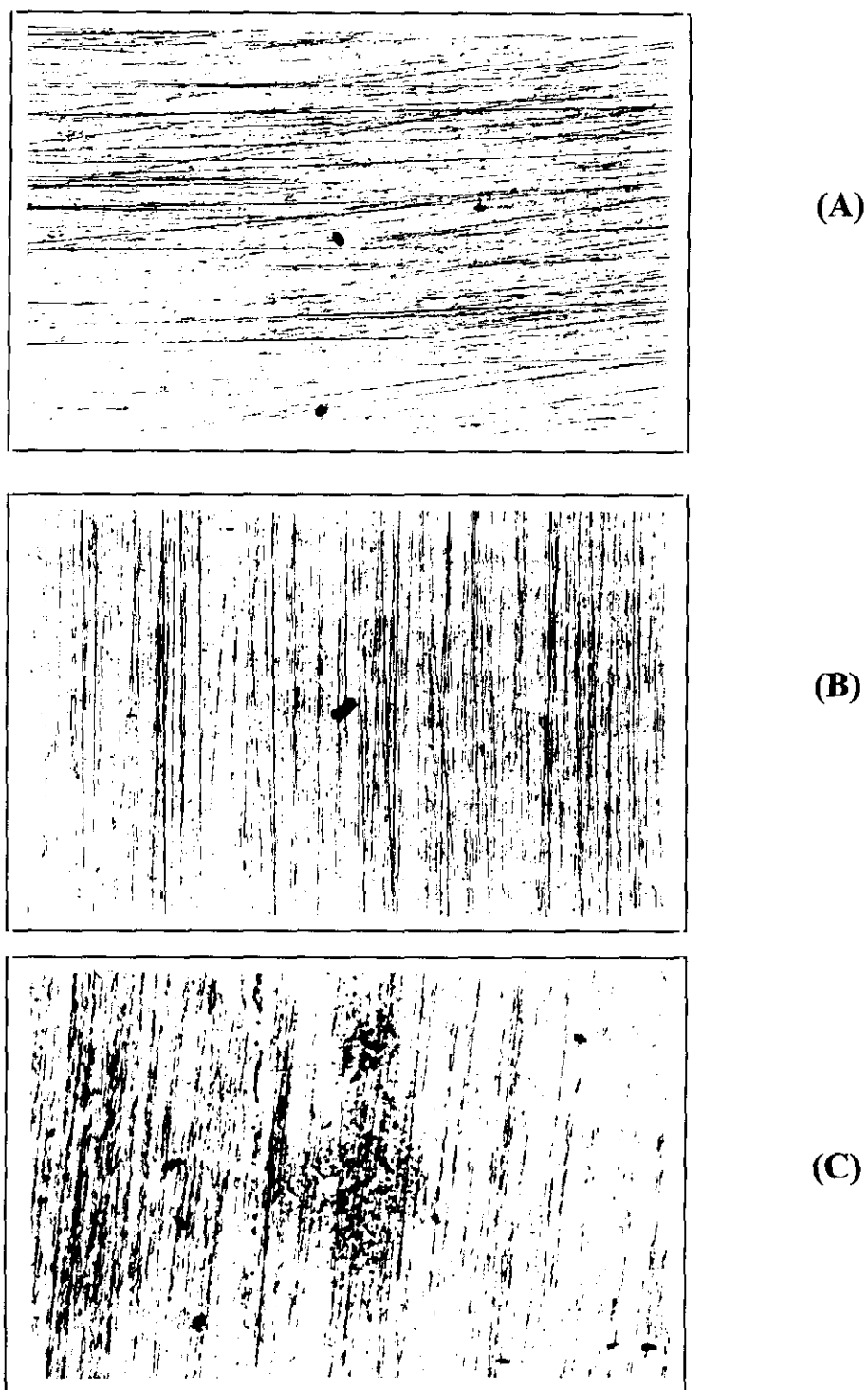
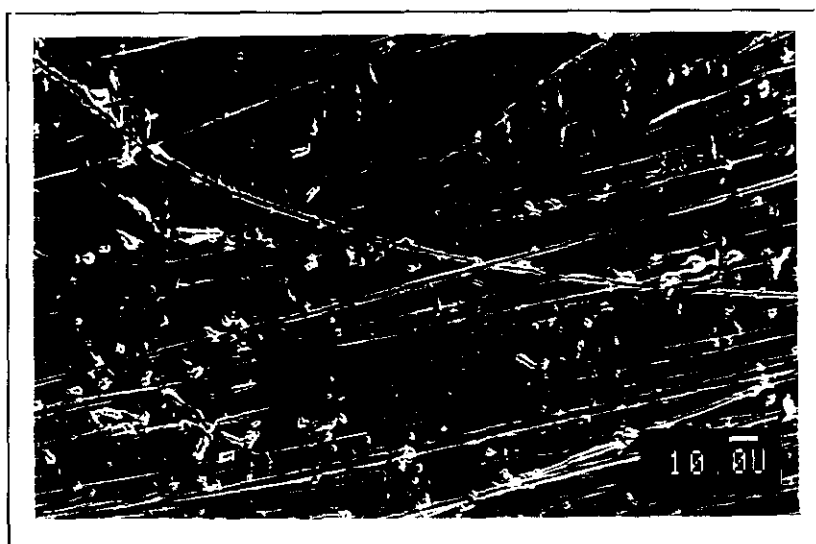
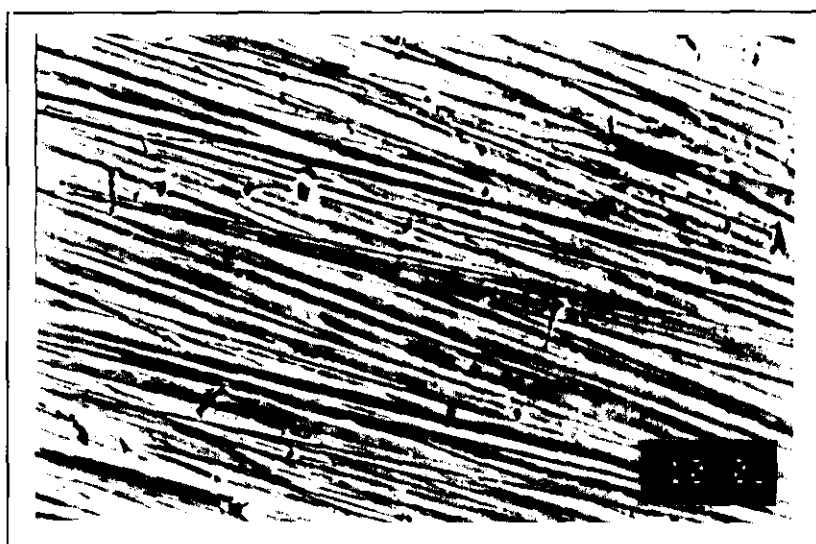


Figura 223c. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros a 308 K. (100X)

A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5



(A)



(B)

Figura 223d. Aspecto de la superficie del material B, observado bajo SEM, sometido a polarización cíclica a 308 K para:

- A) 800 ppm de cloruros y fluoruros a pH 2;
- B) 1200 ppm de cloruros y fluoruros a pH 3.5;

3.2.2 ENSAYOS DE RESQUICIO

3.2.2.1 ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

3.2.2.1.1 DISOLUCIONES DE CLORUROS

Se realizaron curvas de polarización cíclica a 200, 400, 600 y 6000 ppm de cloruros a los pH 2, 3.5 y 6.5. En aquellos casos que se produce corrosión en resquicio, se calcularon el potencial de resquicio, el potencial de repasivación y el potencial de corrosión, así como las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión.

A) TEMPERATURA CRÍTICA DE RESQUICIO

En la tabla 28 se muestran las temperaturas críticas de ataque en resquicio con sus correspondientes potenciales de resquicio y repasivación, calculados para los diferentes medios ensayados. Para el valor de pH 2 el material B no sufre corrosión en resquicio a ninguna de las concentraciones ensayadas (200, 400, 600 y 6000 ppm de cloruros). La máxima temperatura que se alcanzó en estos ensayos fue de 363 K. La TCR disminuye al aumentar la concentración de cloruros, para los valores de pH 3.5 y 6.5, de manera semejante a la variación de la TCP para este mismo material.

TCR (K)	Cl ⁻ (ppm)	pH	E _{resq} (V)	E _r (V)
*	200	2	-	-
363	200	3.5	1.156	1.106
358	200	6.5	1.113	1.033
*	400	2	-	-
348	400	3.5	1.135	1.096
348	400	6.5	1.12	1.065
*	600	2	-	-
308	600	3.5	1.101	1.066
308	600	6.5	1.087	1.052
*	6000	2	-	-
298	6000	3.5	1.045	0.995
< 298	6000	6.5	-	-

(*) No se produce corrosión en resquicio

Tabla 28. Valores de temperatura crítica de resquicio (TCR), potencial de resquicio y potencial de repasivación.

B) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL pH

Para estudiar la influencia de la temperatura y del pH en la resistencia a la corrosión en resquicio del material B se realizaron para cada concentración de cloruro estudiadas las siguientes representaciones gráficas: Potencial de resquicio, potencial de repasivación, diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación y la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión frente a la temperatura.

B.1 200 ppm de Cl^-

A esta concentración de cloruros y para pH 2 no se ha detectado ataque en resquicio a ninguna de las temperaturas ensayadas (la máxima temperatura que se alcanzó fue de 363 K). Por ello en las gráficas que se presentan a continuación no aparece ningún valor para pH 2.

Siguiendo la misma metodología que en los ensayos electroquímicos de picadura, se representa, en la figura 224, la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura para 200 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH, con el fin de establecer la influencia de la temperatura. El potencial de resquicio se mantiene prácticamente constante al aumentar la temperatura. Para una misma temperatura, se puede observar que el potencial de resquicio disminuye ligeramente al aumentar el pH.

En la figura 225 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a diferentes valores de pH para la concentración de 200 ppm de cloruros. Se observa un comportamiento semejante al correspondiente al potencial de resquicio.

La diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura se representa en la figura 226. La diferencia $E_{\text{resq}} - E_r$ se mantiene prácticamente constante tanto al aumentar la temperatura como el pH. El material en estas condiciones tiene una elevada capacidad de repasivación.

Se muestra, en la figura 227, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a diferentes valores de pH a 200 ppm de Cl^- . Al aumentar la temperatura, las diferencias $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuyen ligeramente, manteniéndose constantes cuando aumenta el pH.

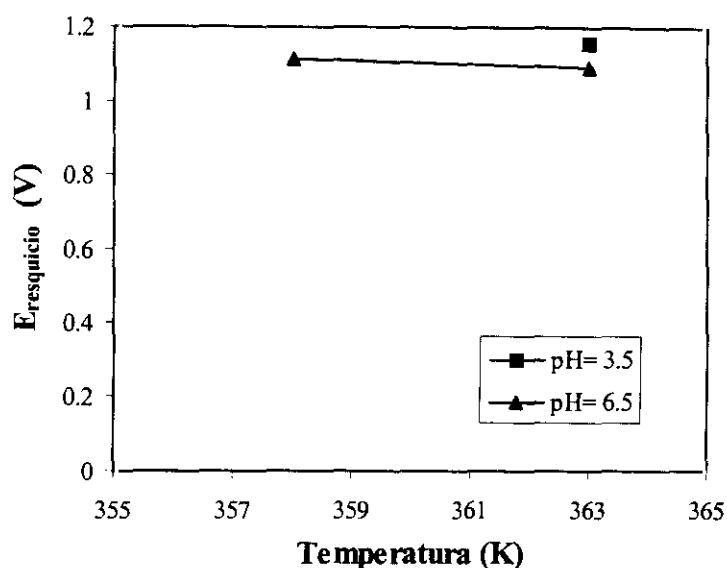


Figura 224. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

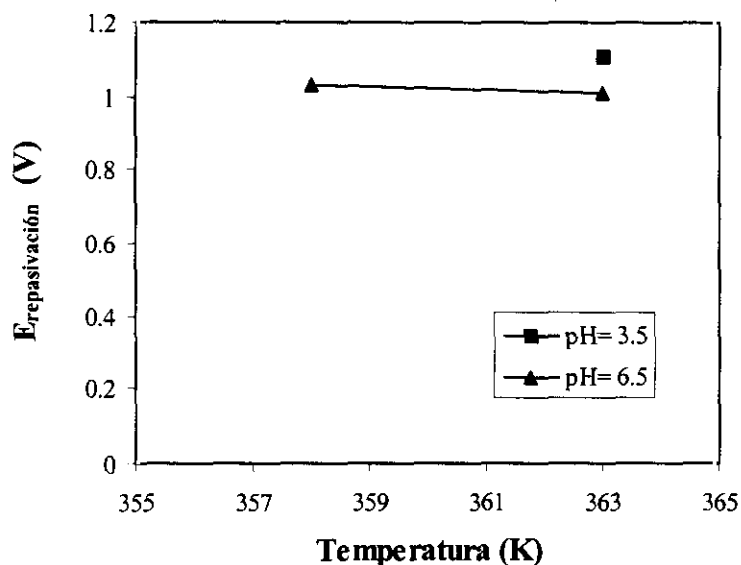


Figura 225. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

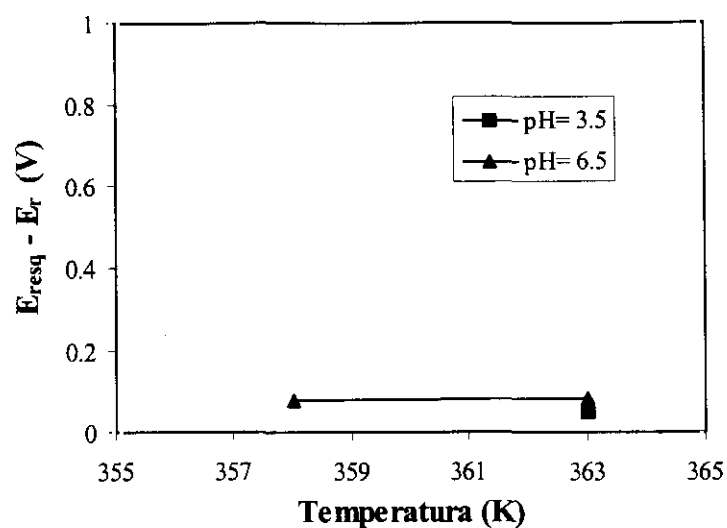


Figura 226. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

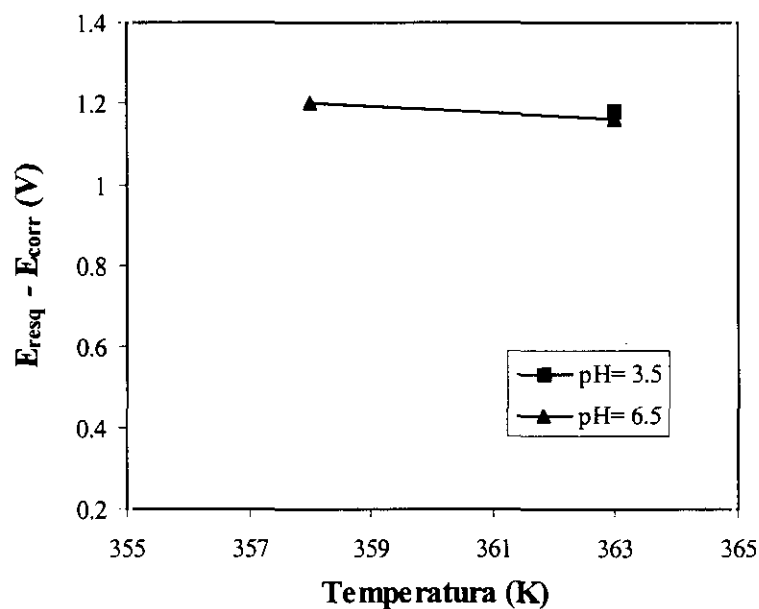


Figura 227. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 200 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

B.2 400 ppm de Cl^-

La variación del potencial de resquicio en función de la temperatura para 400 ppm de Cl^- se representa en la figura 228. Se observa que el potencial de resquicio tiende ligeramente hacia valores más activos conforme la temperatura y el pH aumentan.

En la figura 229 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para una concentración de Cl^- de 400 ppm a diferentes valores de pH. Se puede observar como el potencial de repasivación se comporta de manera similar al potencial de resquicio.

La variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura se muestra en la figura 230. Al aumentar la temperatura, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación aumentan ligeramente y se mantienen prácticamente constantes al aumentar el pH.

Se representa en la figura 76 las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- y diferentes valores de pH. Se observa como al aumentar la temperatura y el pH las diferencias $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuyen ligeramente.

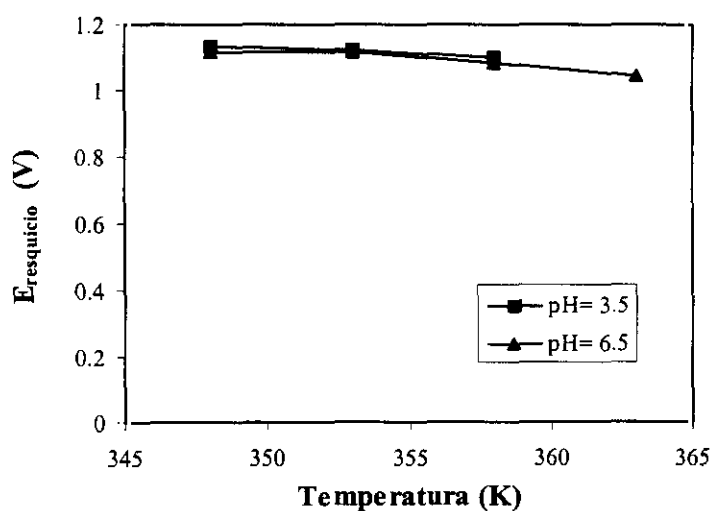


Figura 228. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

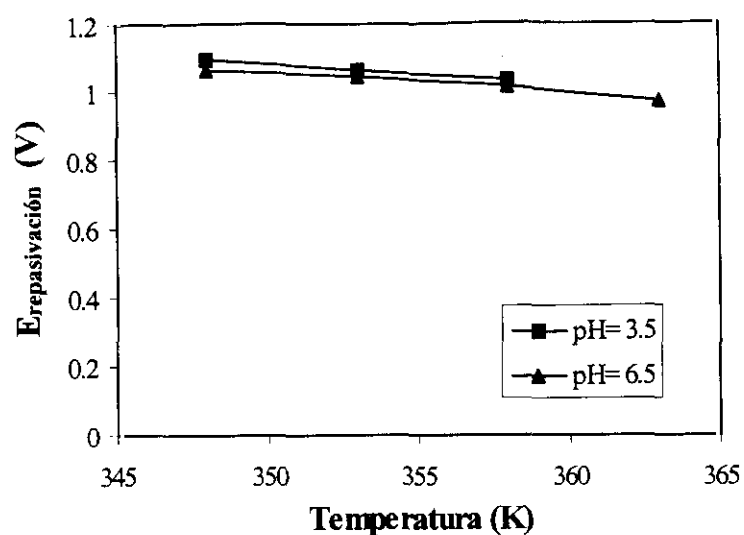


Figura 229. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

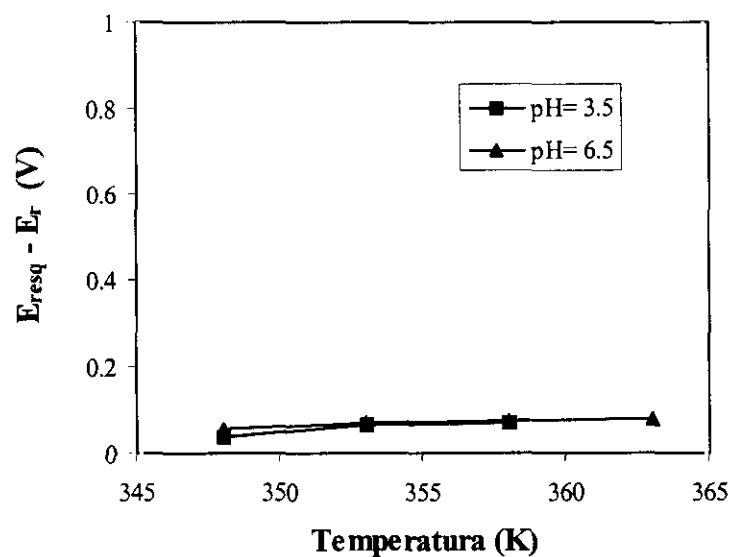


Figura 230. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

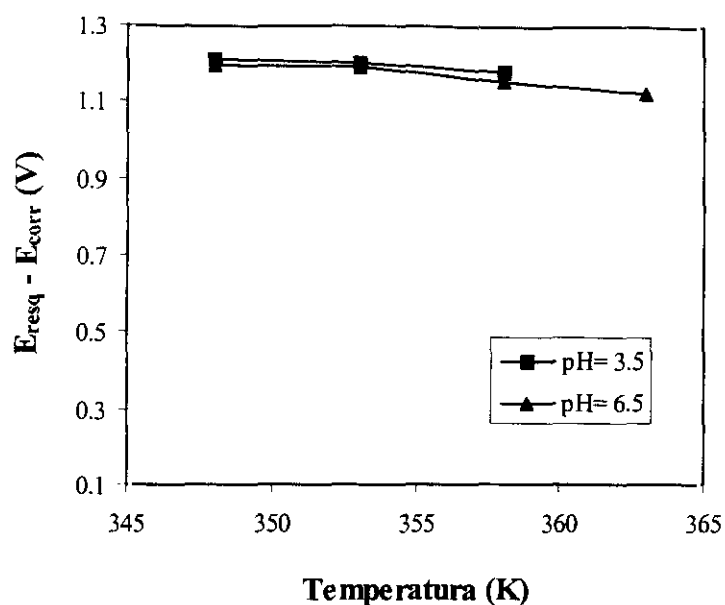


Figura 231. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

B.3 600 ppm de Cl^-

A continuación se muestran las representaciones gráficas realizadas a 600 ppm de cloruros con objeto de estudiar la influencia de la temperatura y el pH en los diferentes parámetros característicos del ataque en resquicio.

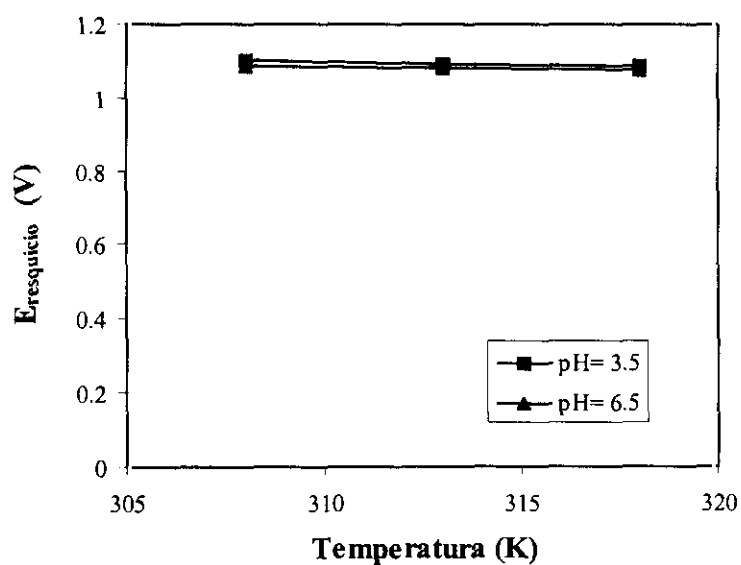


Figura 232. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

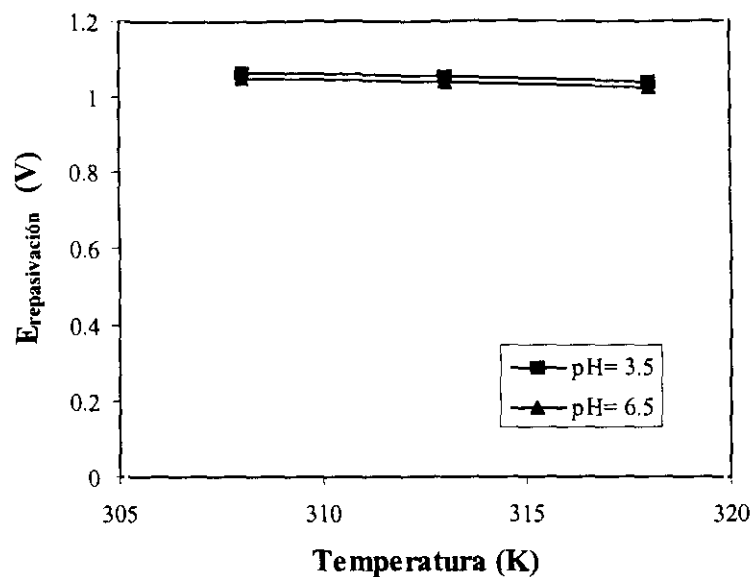


Figura 233. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

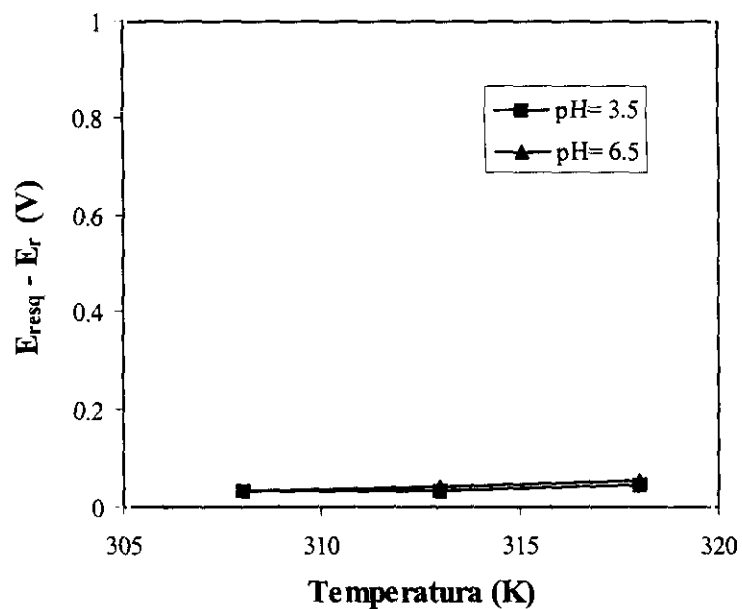


Figura 234. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

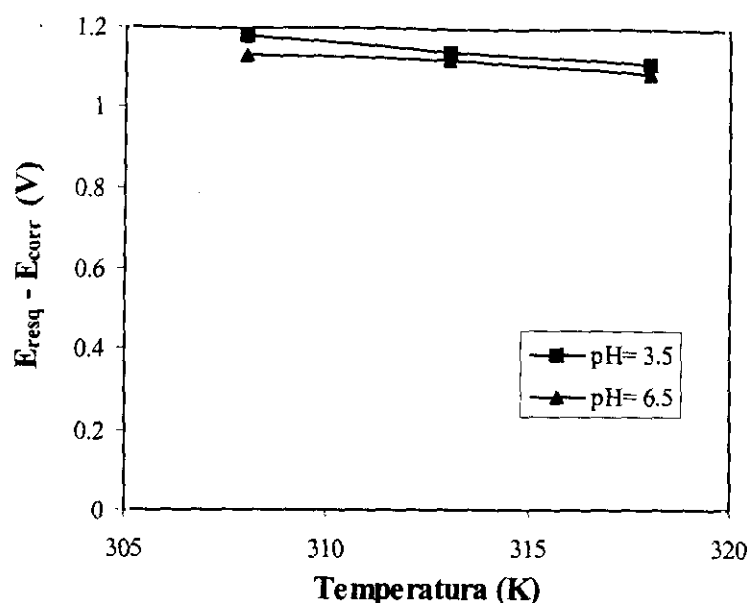


Figura 235. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

En la figura 232 se representa la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura para una concentración de 600 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH. Se observa como el potencial de resquicio varía linealmente con el aumento de la temperatura. Al aumentar el pH se observa una ligera disminución del potencial de resquicio.

La representación del potencial de repasivación en función de la temperatura para una concentración de 600 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH se muestra en la figura 233. Como a las anteriores concentraciones de cloruro, se observa, para el potencial de repasivación, un comportamiento similar al determinado para el potencial de resquicio.

En la figura 235 se muestra la variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación para una concentración de 600 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH en función de la temperatura. Se puede observar como estas diferencias están cercanas a cero, al situarse el potencial de resquicio y de repasivación muy cercanos. Si la probeta sufre ataque en resquicio éste progresa con dificultad al darse, en el material una elevada capacidad de repasivación.

La diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a diferentes valores de pH para 600 ppm de Cl^- se muestra en la figura 235. Para un valor de pH constante, se aprecia como la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuye ligeramente conforme la temperatura aumenta. Para un valor de temperatura constante se observa un comportamiento similar al aumentar el pH.

B.4 6000 ppm Cl^-

Para una concentración de 6000 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH, la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura se representa en la figura 236.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para 6000 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH se muestra en la figura 237.

En la figura 238, se representa la variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura para una concentración de 6000 ppm de Cl^- a diferentes valores de pH.

Para la concentración de 6000 ppm de Cl^- y diferentes valores de pH, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura se muestran en la figura 239.

A 6000 ppm de cloruros el potencial de resquicio, el potencial de repasivación, la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación y la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión presentan un comportamiento similar al observado para las anteriores concentraciones de cloruros.

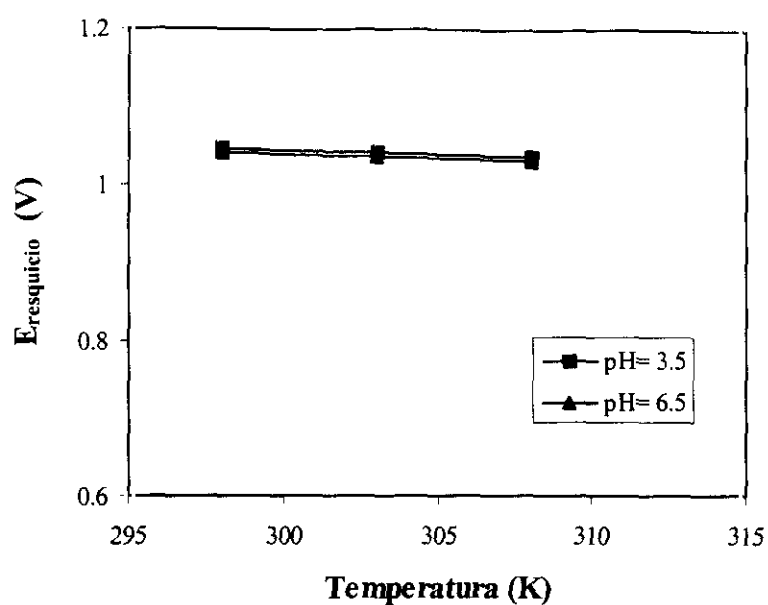


Figura 236. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

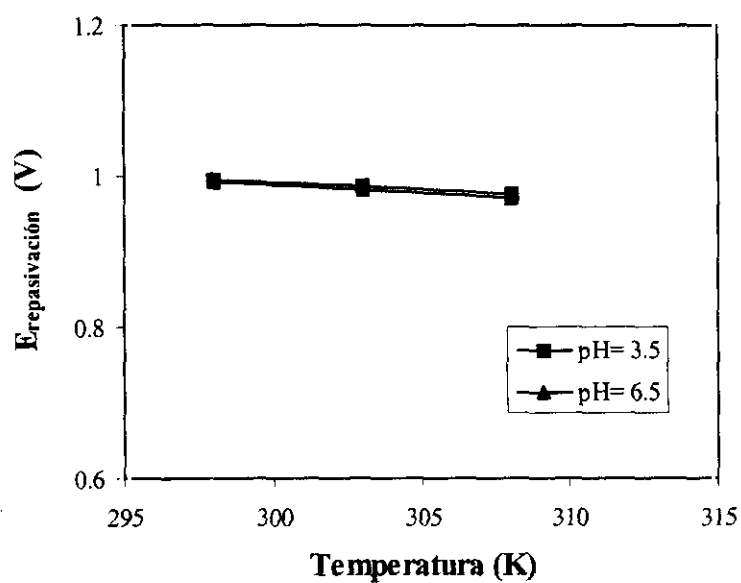


Figura 237. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

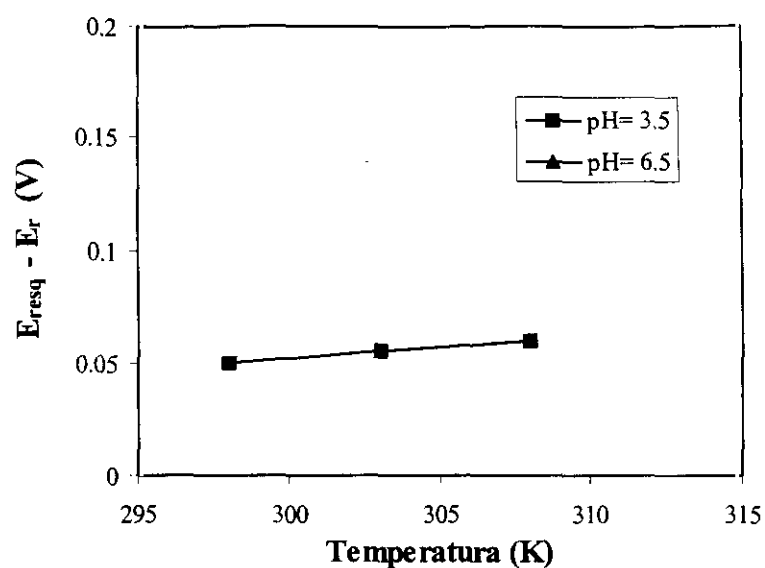


Figura 238. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

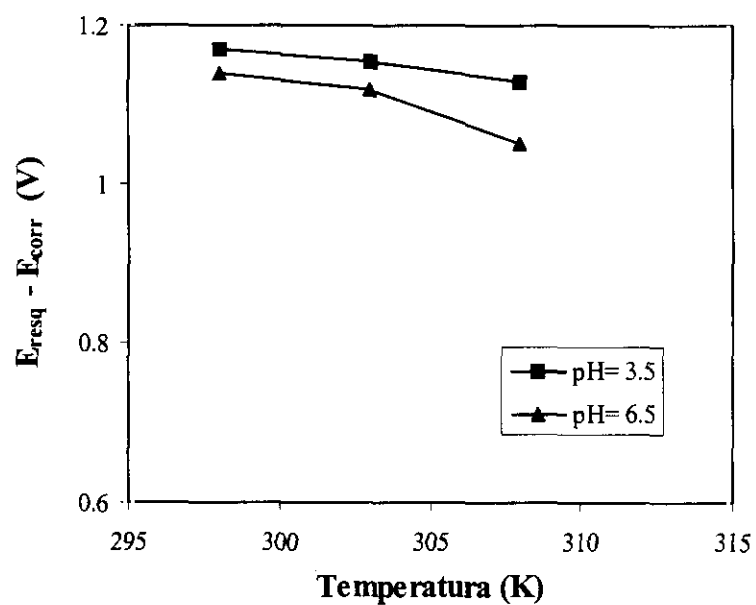


Figura 239. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 6000 ppm de Cl^- para varios valores de pH.

C) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y DEL pH

Para estudiar como afecta la concentración de cloruros en el potencial de resquicio, el potencial de repasivación y en las diferencias $E_{\text{resq}} - E_r$ y $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ se realizaron representaciones gráficas semejantes a las que aparecen en el apartado anterior a 308 K y diferentes concentraciones de cloruros.

C.1 TEMPERATURA DE 308 K

Se muestran a continuación las gráficas correspondientes a la temperatura de 308 K, donde se representan los diferentes parámetros escogidos para estudiar la corrosión en resquicio frente a la variación de la concentración de cloruros a los valores de pH 3.5 y 6.5. A esta temperatura sólo se produce corrosión en resquicio a 600 y 6000 ppm de cloruros, por lo que sólo se estudiará la variación de los parámetros a estas concentraciones.

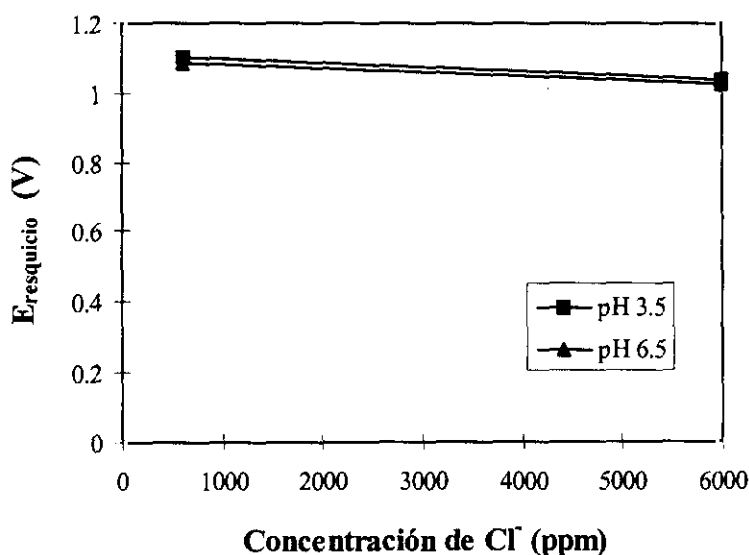


Figura 240. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de Cl^- para 308 K.

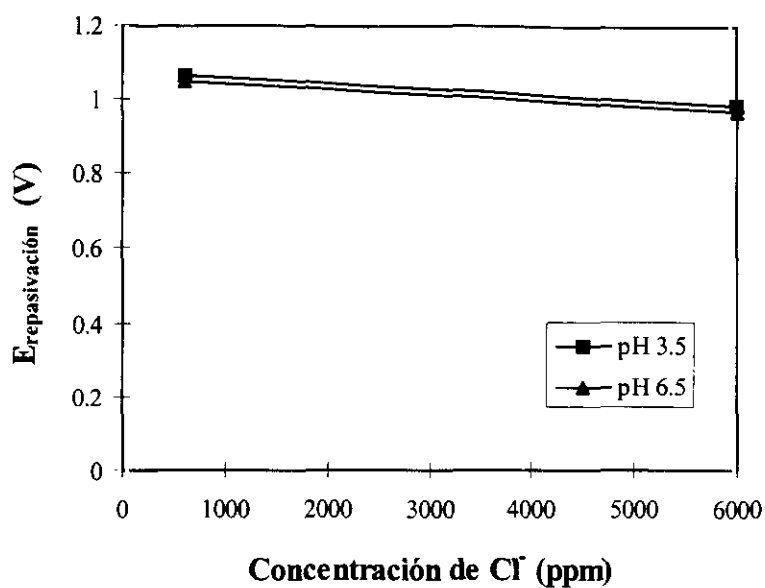


Figura 241. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 308 K.

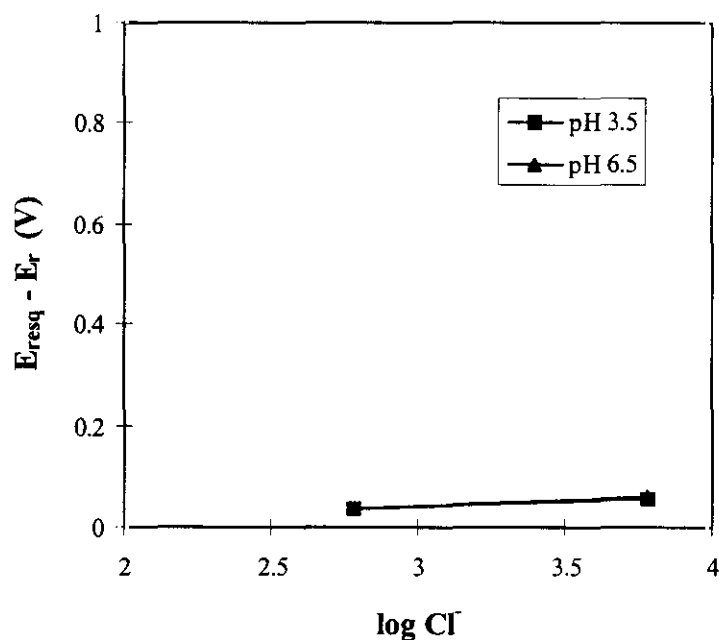


Figura 242. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 308 K.

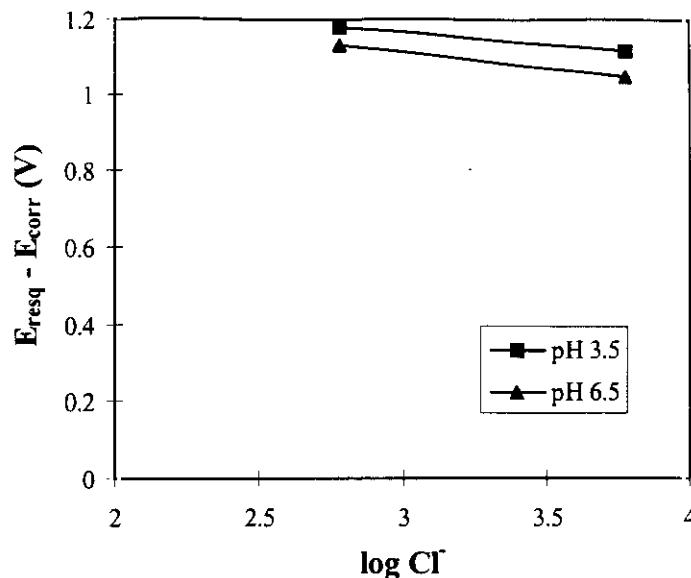


Figura 243. Diferencia entre el potencial de resqueio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 308 K.

En la figura 240 se representa la variación del potencial de resqueio en función de la concentración de Cl^- para una temperatura de 308 K (35°C) a diferentes valores de pH. Se puede observar como al aumentar la concentración de cloruros, el potencial de resqueio tiende a disminuir ligeramente hacia valores más activos. Para una misma concentración de Cl^- , el potencial de resqueio varía muy poco al pasar de pH 3.5 a 6.5.

La variación del potencial de repasivación en función de la concentración de Cl^- para 308 K (35°C) a diferentes valores de pH se representa en la figura 241. Se observa que el potencial de repasivación tiende hacia valores ligeramente más activos a medida que aumenta la concentración de Cl^- y el pH.

Como varían las diferencias entre el potencial de resqueio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de Cl^- para 308 K (35°C) a diferentes valores de pH se muestra en la figura 242. Se observa como al aumentar la concentración de Cl^- y el pH, la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación se mantiene prácticamente constante. En el caso de producirse ataque en resqueio, el acero material B presenta gran capacidad para

repasivarse, ya que las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación son muy pequeñas (entre 0.03 y 0.06 V).

Representando en la figura 243 la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de Cl^- a 308 K (35°C) a diferentes valores de pH, se puede observar como la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ disminuye ligeramente al aumentar la concentración de Cl^- . Para un valor de concentración constante, al aumentar el pH, el valor de la diferencia disminuye. La tendencia a producirse ataque en resquicio aumenta con la concentración de Cl^- y el pH.

D) DISCUSIÓN

D.1 INFLUENCIA DEL pH

Como se ha comentado anteriormente en el apartado A), a pH 2 el material no sufre ataque en resquicio a ninguna de las concentraciones de cloruros ni a ninguna de las temperaturas ensayadas.

Al aumentar el pH, de 3.5 a 6.5, disminuye ligeramente el potencial de resquicio y el potencial de repasivación, aumenta ligeramente la tendencia a producirse ataque en resquicio y se favorece el crecimiento del resquicio ya iniciado.

La TCR disminuye al aumentar el pH. Según se observa en la figura 244, al pasar de pH 2 a pH 3.5 disminuye considerablemente la TCR, produciéndose diferencias entre las TCR correspondientes a estos pH de 55 y 65 K a las mayores concentraciones de cloruros ensayadas. Al igual que se observó en los ensayos de corrosión por picadura, el material B posee una buena resistencia a la corrosión en resquicio a pH 2, mientras que a pH 3.5 y 6.5 disminuye esta resistencia, apareciendo TCR cercanas a la temperatura ambiente y, en el caso de las condiciones más agresivas (6000 ppm y pH 6.5), inferior.

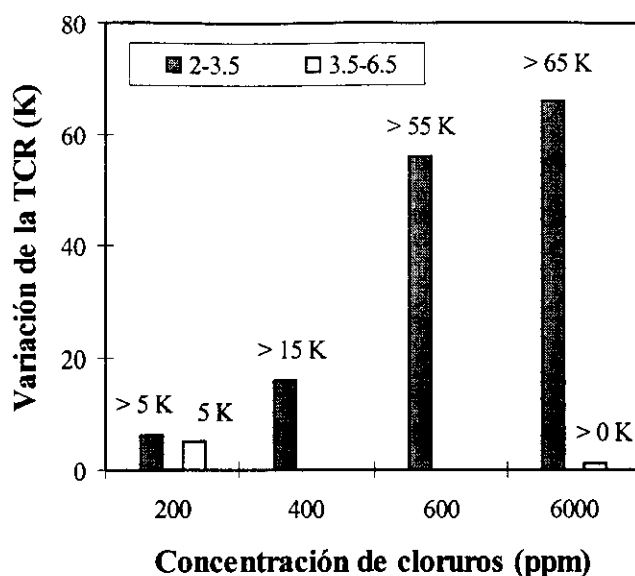


Figura 244. Variación de la TCR con el pH las diferentes concentraciones de cloruro ensayadas.

D.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS

El aumento de la concentración de cloruros da lugar a una disminución del potencial de picadura y del potencial de repasivación, así como a un aumento de la tendencia a producirse ataque en resquicio.

La TCR disminuye notablemente al aumentar la concentración de cloruros, para un valor de pH constante, como se puede apreciar en la figura 245. A 200 ppm de cloruros la TCR es de 358 K (85°C) y disminuye hasta 298 (25°C) a 6000 ppm de cloruros, para un valor de pH de 6.5 en ambos casos. En vista de los resultados, se puede concluir que la TCR es mucho más sensible a la concentración de iones cloruros que a la modificación del pH.

En la figura 246 se muestran las variaciones de la TCR al aumentar la concentración de iones agresivos a pH 3.5 y 6.5. En general se observa como la concentración crítica de iones para el material B se encuentra en torno a 600 ppm, ya que, a este valor de concentración, se produce el mayor descenso en los valores de TCR y por tanto en la resistencia a la corrosión en resquicio.

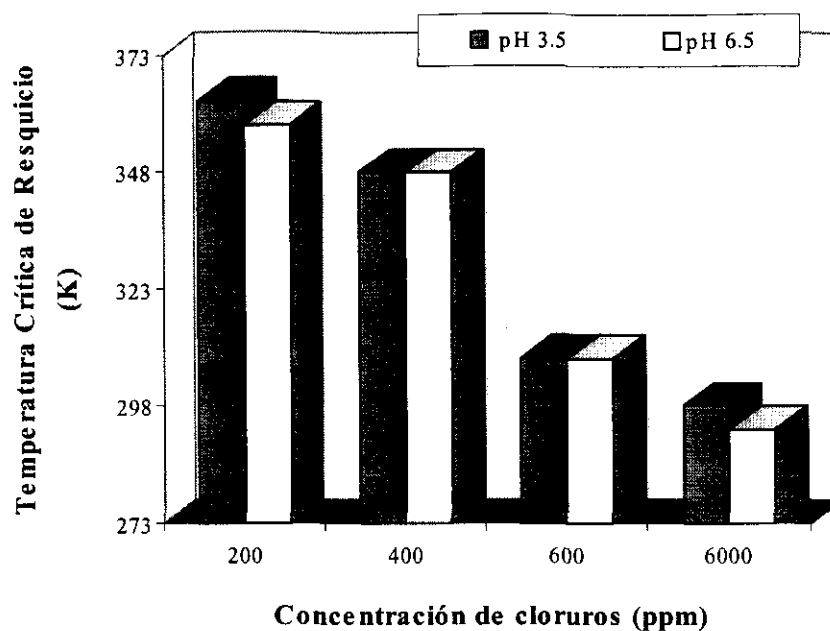


Figura 245. TCR en función de la concentración de cloruros a pH 3.5 y 6.5.

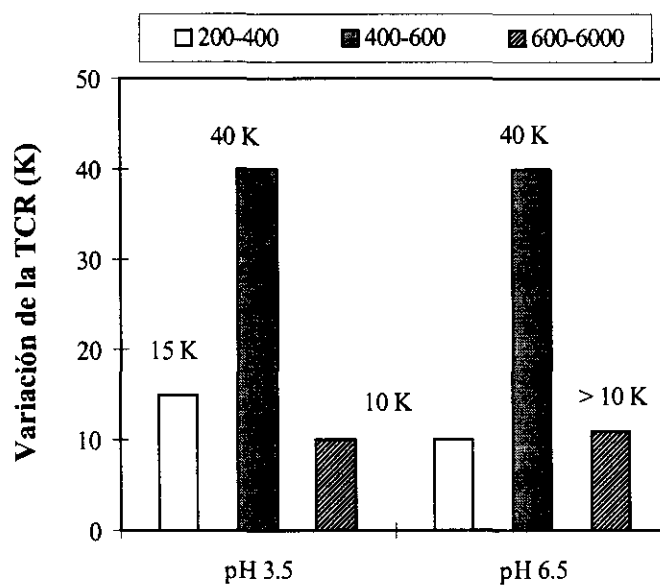


Figura 246. Variación de la TCR con la concentración de cloruros a pH 3.5 y 6.5.

D.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Los valores de E_{resq} y E_{T} disminuyen ligeramente con el aumento de la temperatura, como se pudo comprobar en el apartado B) de resultados de los ensayos electroquímicos de resquicio para el material B. La tendencia a la nucleación del ataque en resquicio, así como su crecimiento está favorecida ligeramente al aumentar la temperatura. En general se observa que la tendencia a la corrosión en resquicio del material B es más dependiente del pH y de la concentración de cloruros en el medio agresivo que de la temperatura.

E) ESTUDIO MICROSCÓPICO DEL ATAQUE EN RESQUICIO

Las probetas se observan en el microscopio óptico y electrónico de barrido con el fin de estudiar la presencia de ataque en resquicio una vez que han sido ensayadas electroquímicamente a las diferentes concentraciones de Cl^- (200, 400, 600 y 6000 ppm), pH (2, 3.5 y 6.5) y temperaturas.

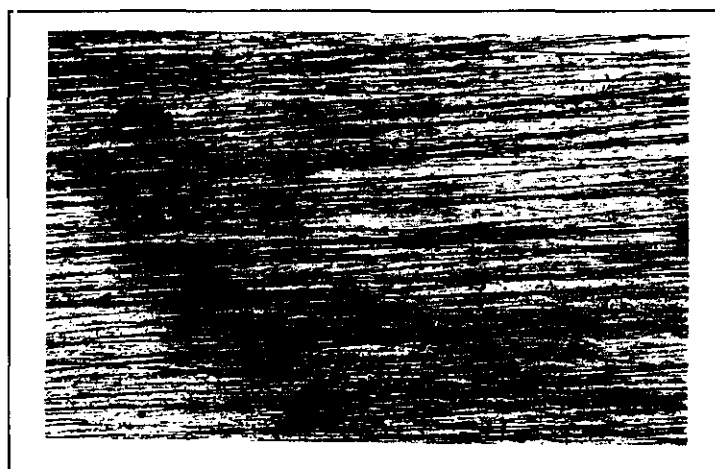
La agresividad del ataque en resquicio aumenta con la concentración de cloruros, la temperatura y el pH.

En la figura 247a se muestra el aspecto superficial de la zona de resquicio al ensayar las muestras electroquímicamente a 6000 ppm de cloruros y diferentes pH a la TCR. A pH 2 no se produce ataque en resquicio, como se puede apreciar en la fotografía A). A pH 3.5, fotografía B), se observan picaduras dispersas y alineadas a lo largo de la zona de resquicio. Se han nucleado picaduras, pero no han crecido hasta unirse y provocar un ataque generalizado en el resquicio. Finalmente en la foto C), correspondiente al mayor pH ensayado, 6.5, se observa la nucleación de numerosas picaduras en el área de resquicio.

El aspecto que presenta la zona de resquicio en las tres probetas de material B ensayadas a 600 ppm de cloruros y 323 K (50°C) a diferentes pH se muestra en la figura 247b. A pH 2 no se produce ataque localizado, mientras que al resto de pHs ensayados la temperatura elegida es superior a la TCR. En las fotografías B) y C) correspondientes a pH 3.5 y 6.5 se aprecia el inicio del resquicio, formado por

picaduras en línea que, al crecer, se han unido y comienzan a producir un área de ataque generalizada en el resquicio.

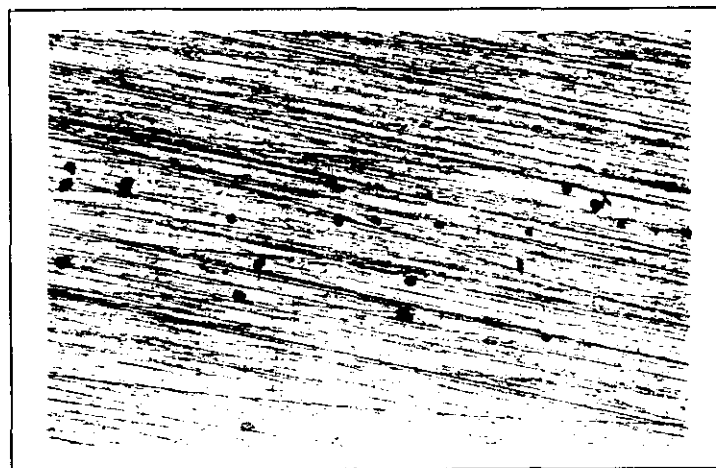
Para estudiar el efecto de la concentración de cloruros en el ataque en resquicio se presentan a pH 3.5 y 308 K el aspecto del resquicio, para diferentes concentraciones de cloruros, en la figura 247c. A 400 ppm no se produce ataque en resquicio, ya que esta temperatura es muy inferior a la TCR. En la fotografía B), correspondiente a 600 ppm de cloruros, se observan pequeñas picaduras en línea que en ciertas zonas se han unido por crecimiento de las mismas. Al aumentar la concentración de cloruros el resquicio se presentan como una zona continua de ataque generalizado, como se observa en la fotografía C.



(A)



(B)



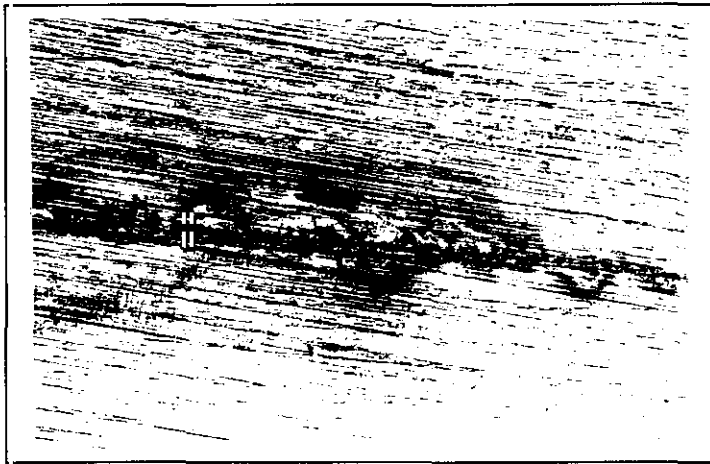
(C)

Figura 247a. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros a la TCR. (100X)

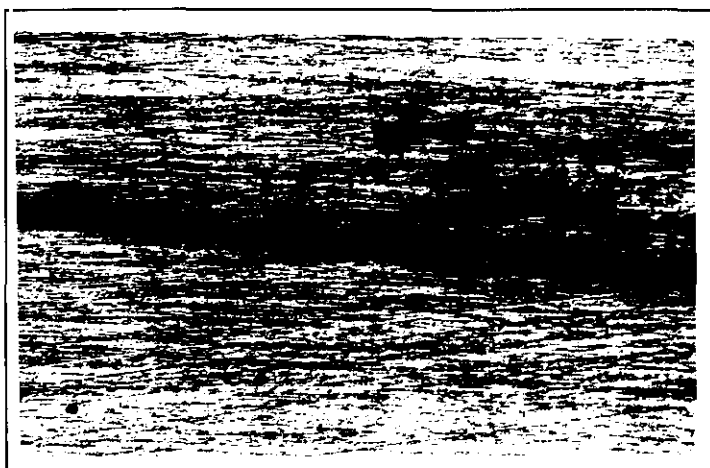
A) pH 2, 363 K ($T < TCR$); B) pH 3.5, 298 K; C) pH 6.5, 298 K ($T > TCR$)



(A)

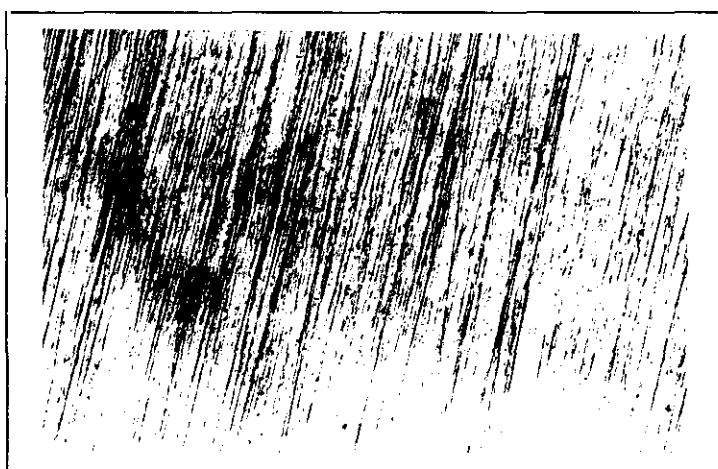


(B)

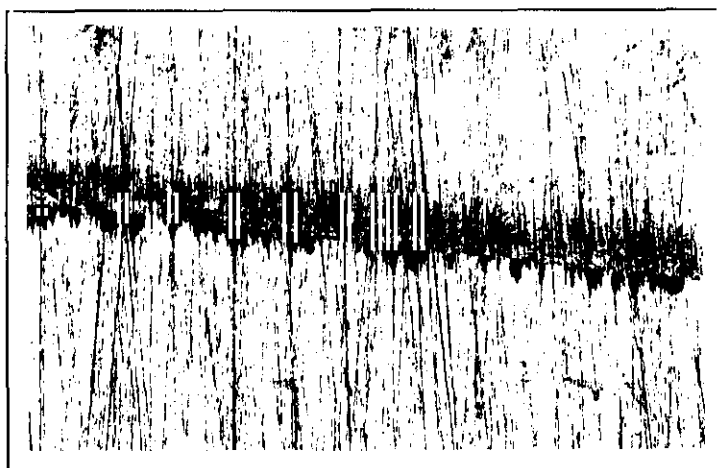


(C)

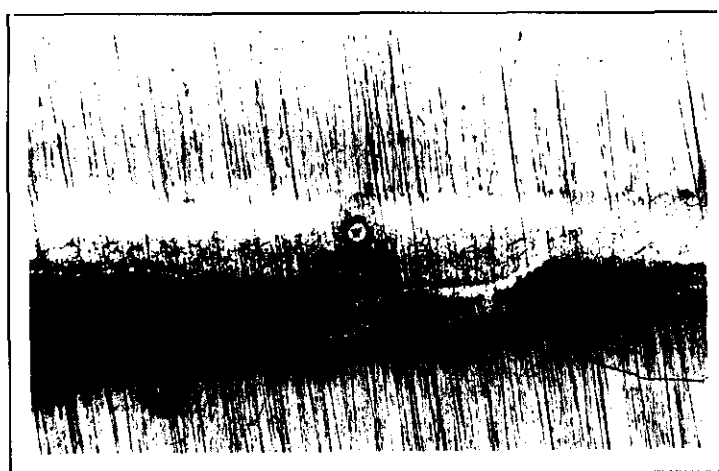
Figura 247b. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a 600 ppm de cloruros a 323 K (temperatura superior a la TCR, excepto a pH 2)
A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5; (Todas a 100X)



(A)



(B)



(C)

Figura 247c. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a pH 3.5 y 308 K para concentraciones de cloruros de:
A) 400 ppm; B) 600 ppm; C) 6000 ppm; (Todas a 100X)

3.1.1.2.2 DISOLUCIONES MEZCLAS DE CLORURO-FLUORURO

Se realizaron ensayos de polarización cíclica en disoluciones que contenían diferentes concentraciones de cloruros y de fluoruros (200, 400, 600 y 6000 ppm de cada anión) a pH 2, 3.5 y 6.5 a diferentes temperaturas. En las curvas de polarización obtenidas se calcularon el potencial de resquicio (E_{resq}), el potencial de repasivación (E_r) y el potencial de corrosión (E_{corr}).

A) TEMPERATURA CRÍTICA DE RESQUICIO

Al igual que en el caso de los ensayos electroquímicos de polarización cíclica de picadura para las disoluciones con cloruros y fluoruros, en todos los ensayos de resquicio que se realizaron a las diferentes concentraciones y pH se producía corrosión en resquicio ya a temperatura ambiente (298 K). Se realizaron ensayos a una temperatura cinco grados menor y también se producía este tipo de corrosión localizada. Por ello se puede establecer que la TCR en estos medios se encuentra por debajo de la temperatura ambiente.

B) INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DEL pH

Los ensayos de polarización cíclica de resquicio para el material B fueron realizados a cuatro temperaturas diferentes: 263, 298, 303 y 308 K. Con objeto de estudiar como influye la temperatura en la resistencia a la corrosión en resquicio del material en el medio de ensayo, se representan el potencial de resquicio, el potencial de repasivación, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión frente a la temperatura a los diferentes valores de pH ensayados

B.1 200 ppm de Cl^- + 200 ppm de F^-

La variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a pH 2, 3.5 y 6.5 se muestra en la figura 248, en la cual se observa como el potencial de resquicio tiende ligeramente hacia valores más negativos a medida que aumenta la temperatura. Para un valor de temperatura constante, el potencial de resquicio disminuye al aumentar el pH, siendo relativamente mayor el descenso al pasar de pH 2 a 3.5 que al aumentar de pH 3.5 a 6.5.

En la figura 249 se representa la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes pH. Se observa como el potencial de repasivación varía con la temperatura de manera similar al potencial de resquicio, acercándose ligeramente hacia valores más negativos conforme la temperatura de la solución ensayada aumenta. Al aumentar el pH el potencial de repasivación también disminuye.

La diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura para 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros a diferentes pH se muestra en la figura 250. Se puede observar como estas diferencias prácticamente se mantienen constantes con el aumento de la temperatura y crecen ligeramente al pasar de pH 2 a 6.5. A estas temperaturas de ensayo, el potencial de resquicio y de repasivación están cercanos, las diferencias son muy pequeñas y el material sufre ataque localizado pero se repasiva fácilmente.

En la figura 251 se representa la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura para diferentes pH a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros. Se observa como al aumentar la temperatura la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuye ligeramente. De manera similar, a temperatura constante, la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuye al aumentar el pH del medio. La tendencia a la nucleación o inicio del ataque en resquicio aumenta al elevar la temperatura y el pH de la disolución agresiva.

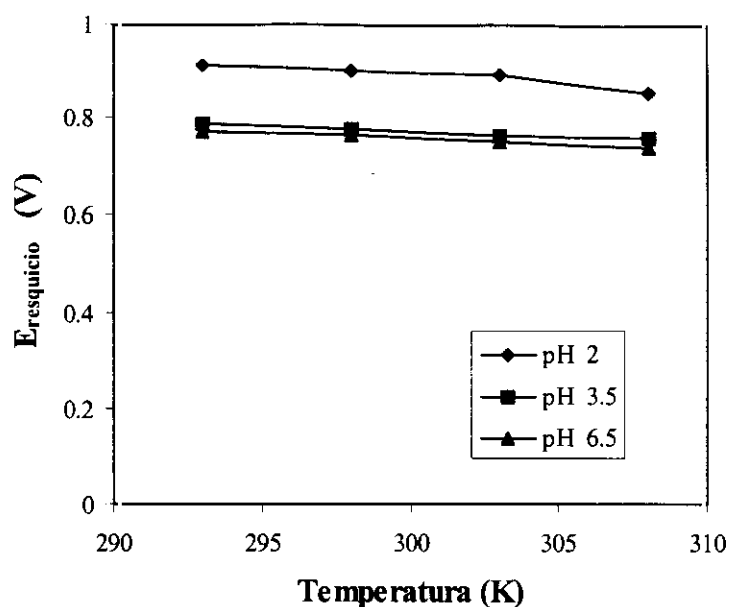


Figura 248. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

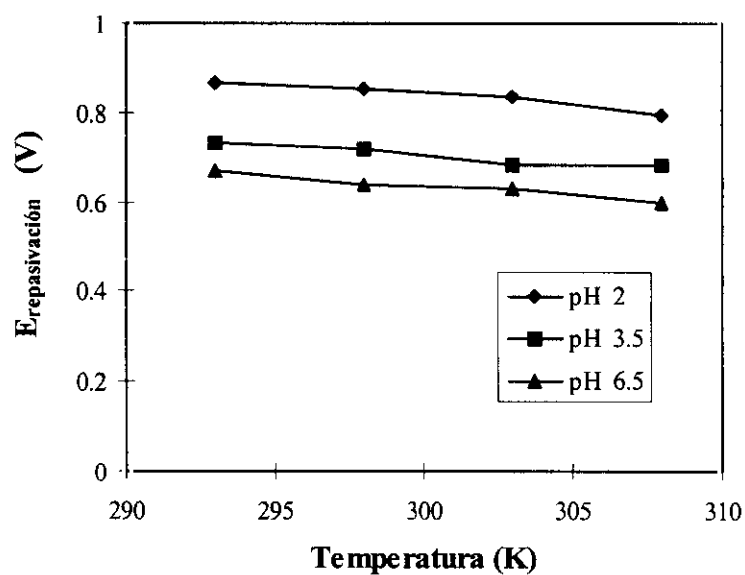


Figura 249. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

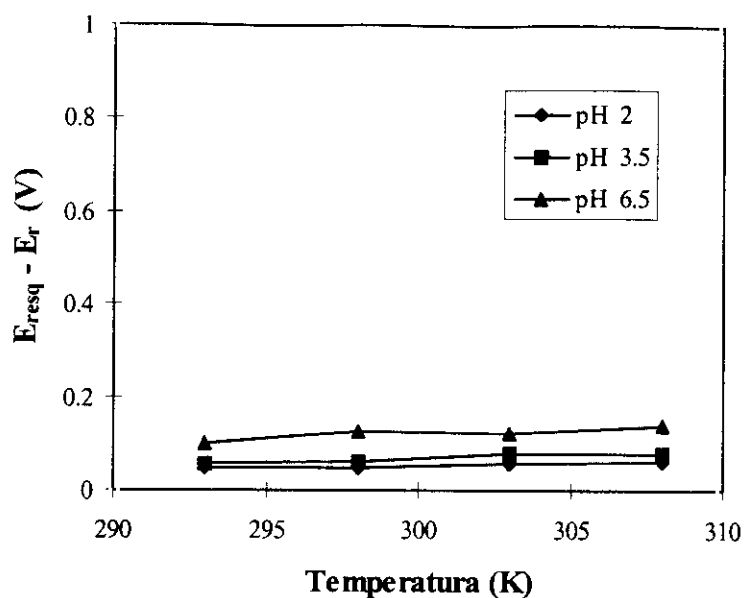


Figura 250. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

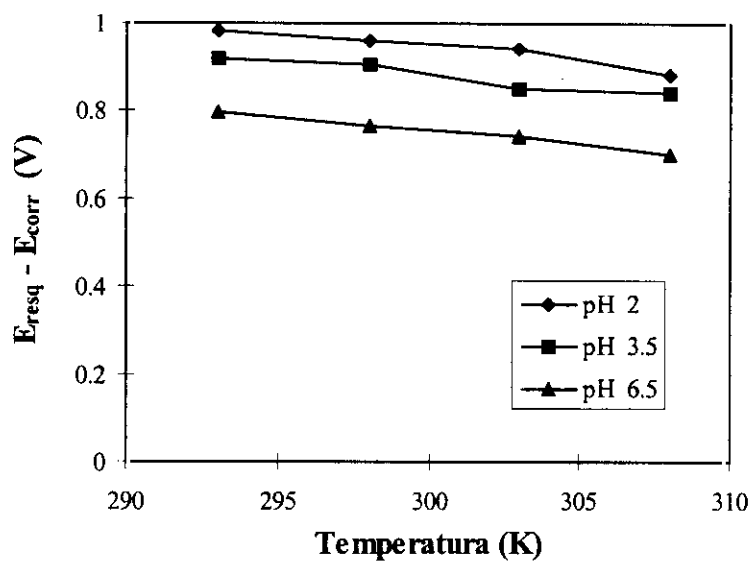


Figura 251. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros y 200 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

B.2 400 ppm de Cl^- + 400 ppm de F^-

A continuación se muestran las representaciones gráficas que permiten analizar la influencia de la temperatura y el pH, a la concentración de 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros y a pH 2, 3.5 y 6.5.

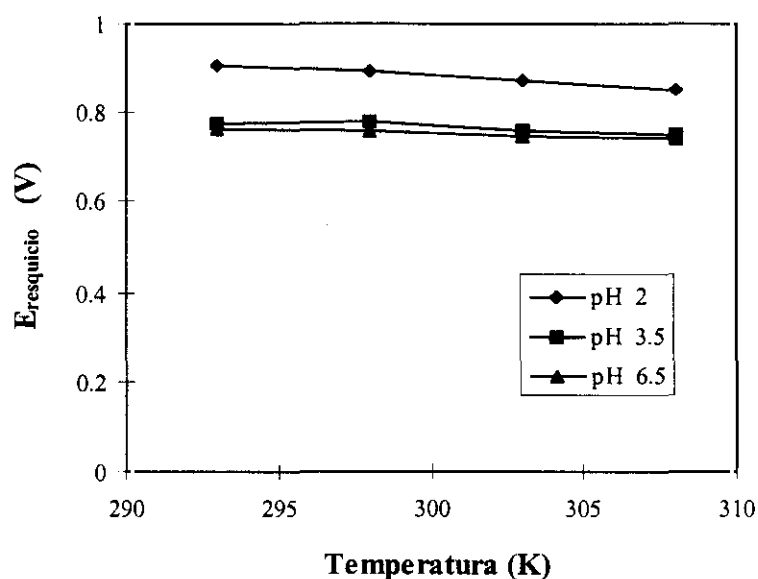


Figura 252. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

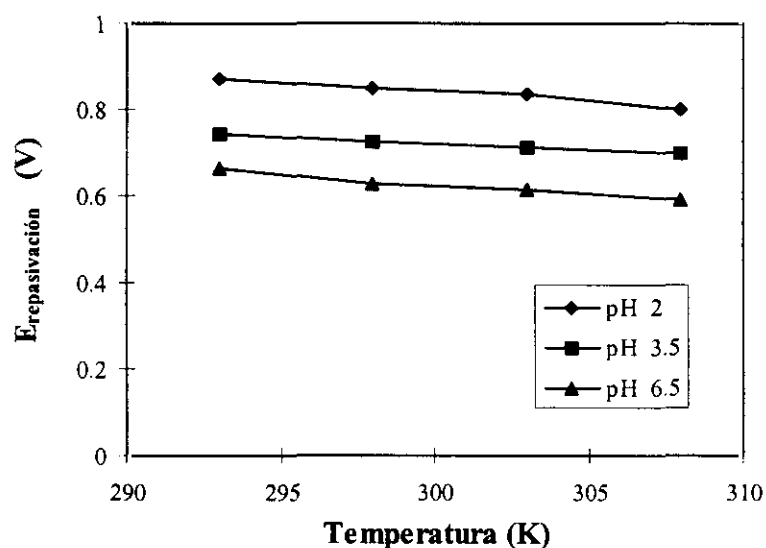


Figura 253. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

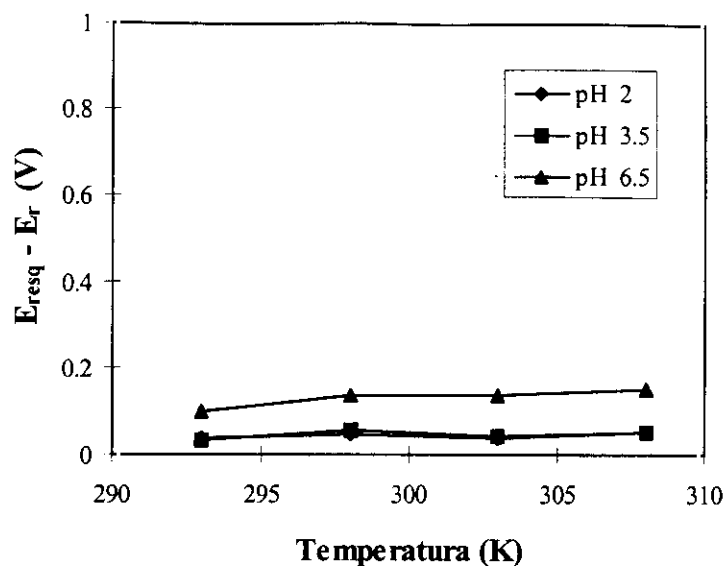


Figura 254. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

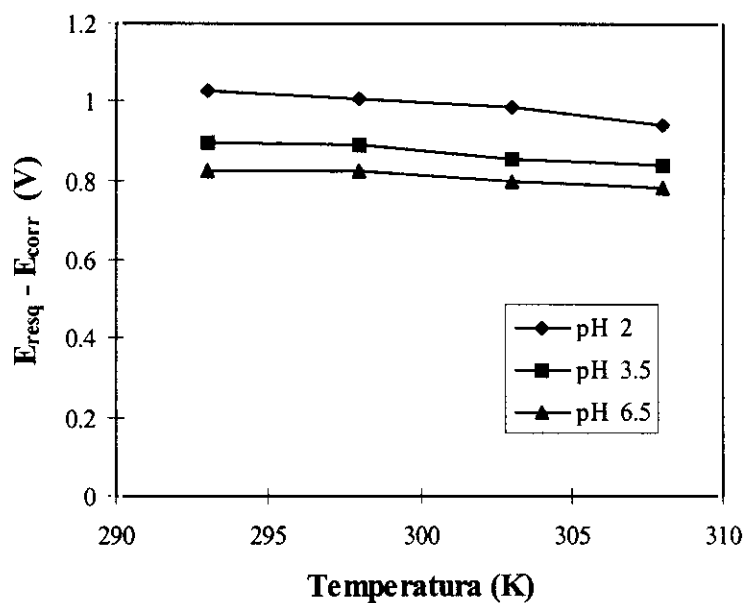


Figura 255. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

La variación del potencial de resquicio en función de la temperatura para la concentración de 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2, 3.5 y 6.5 se muestra en la figura 252. En ella se revela que el potencial de resquicio disminuye ligeramente a medida que aumenta la temperatura. Respecto al pH, se observa que para una misma temperatura el potencial de resquicio se desplaza hacia valores más activos. La tendencia es más acusada en el tránsito de pH 2 a 3.5.

En la figura 253 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes pH a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros. El potencial de repasivación disminuye linealmente conforme aumenta la temperatura y el pH.

La variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura para los diferentes valores de pH se representa en la figura 254. Las diferencias representadas son prácticamente constantes, el potencial de resquicio y el potencial de repasivación se encuentran muy próximos, a las temperaturas ensayadas, por lo que en estas condiciones el material tiene gran capacidad para repasivarse una vez que se inicia el ataque en resquicio, presentando prácticamente el mismo comportamiento a pH 2 y 3.5.

En la figura 255 se representa la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura para los diferentes valores de pH ensayados para una concentración de 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros. Al aumentar la temperatura de la disolución se observa una ligera disminución de la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$. Conforme el pH va aumentando, para un valor constante de temperatura, la diferencia también disminuye.

B.3 600 ppm de Cl^- + 600 ppm de F^-

En las figuras 256-259 se representan las variaciones del potencial de resquicio, del potencial de repasivación, de las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación y de las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura para 600 ppm de cloruros y fluoruros a pH 2, 3.5 y 6.5 a diferentes temperaturas.

En general se observa una variación similar de los parámetros anteriores con la temperatura a las concentraciones, ya comentadas, de 200 y 400 ppm de iones agresivos.

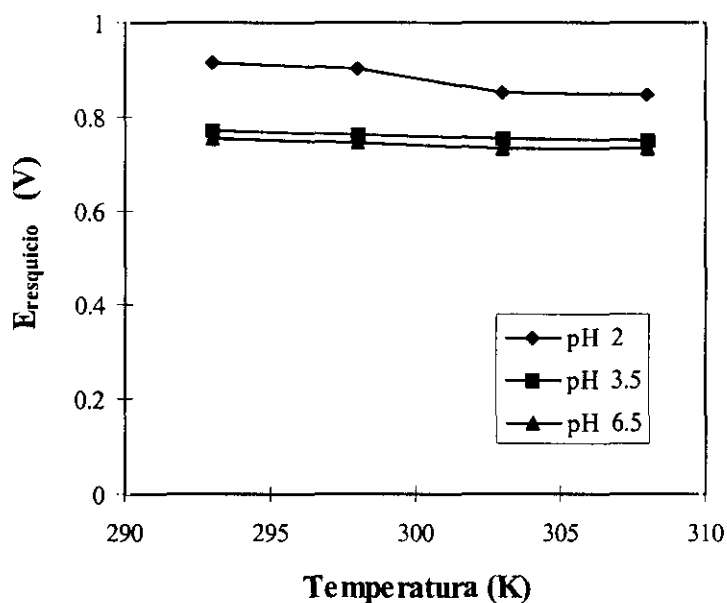


Figura 256. Variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

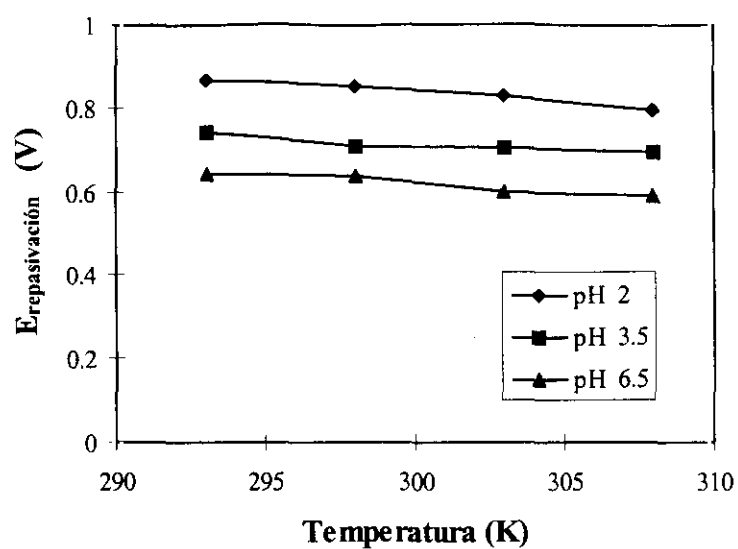


Figura 257. Variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

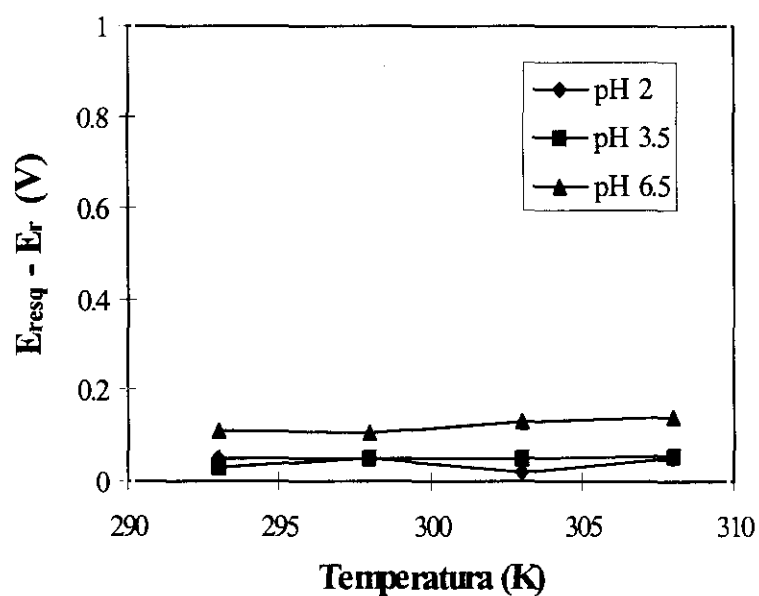


Figura 258. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

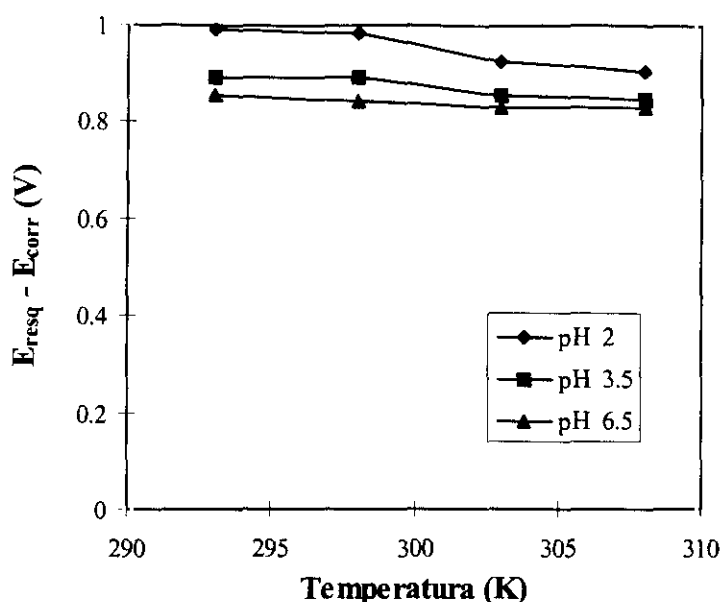


Figura 259 Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros y 600 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

B.4 6000 ppm de Cl^- + 6000 ppm de F^-

La variación del potencial de resquicio, potencial de repasivación, la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación y la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para los valores de pH 2 y 3.5 se representa en las figuras 260-263. A esta concentración ensayada y a pH 6.5 no se produce corrosión en resquicio, sino corrosión generalizada.

Al igual que para concentraciones de cloruros y fluoruros menores, el aumento de la temperatura y del pH de las soluciones agresivas disminuye ligeramente el potencial de resquicio, el potencial de repasivación y la diferencia $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ y mantiene prácticamente constante la diferencia $E_{\text{resq}} - E_r$.

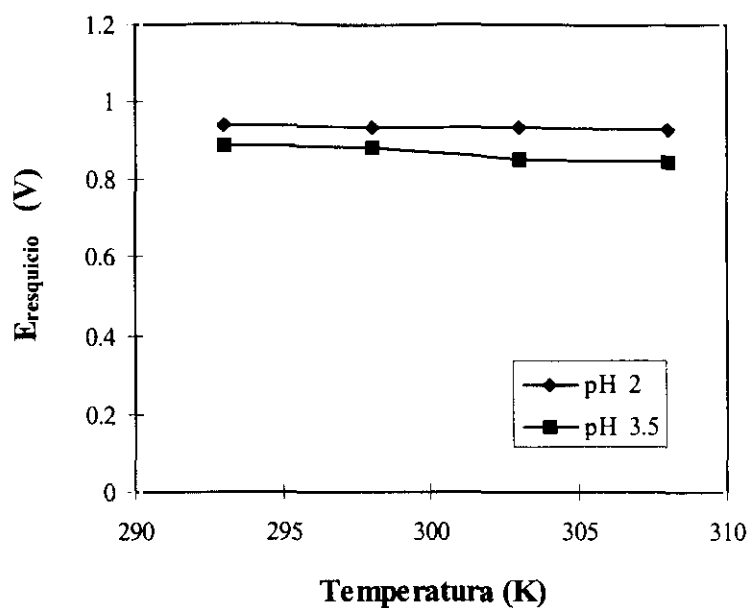


Figura 260. Variación del potencial de resquicio frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

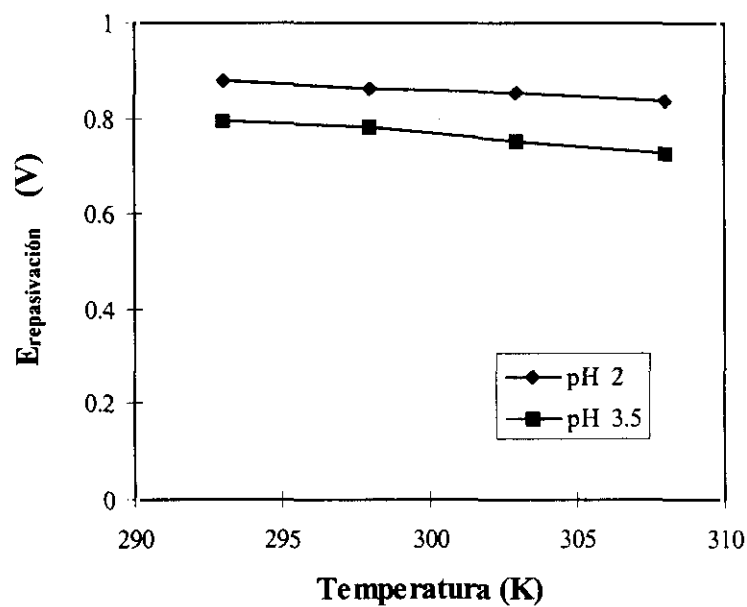


Figura 261. Variación del potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

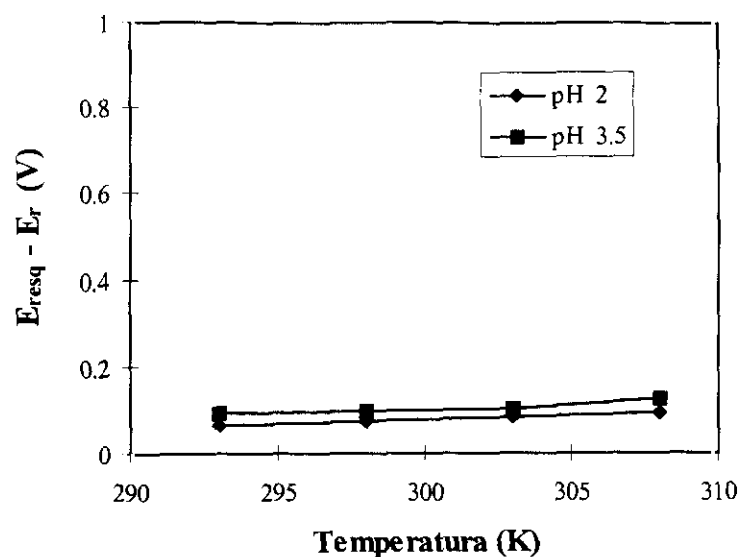


Figura 262. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

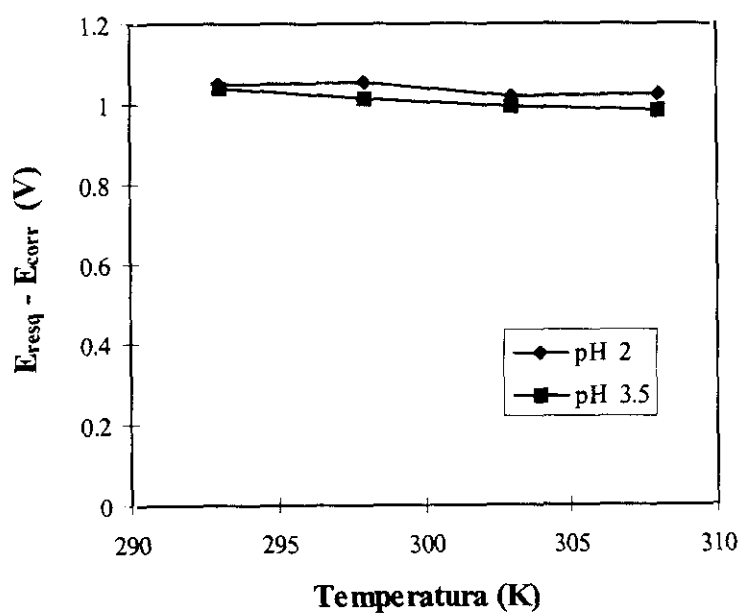


Figura 263. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión frente a la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para varios valores de pH.

C) INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y FLUORUROS Y DEL pH

El efecto de la concentración de cloruros y fluoruros, así como del pH, en el potencial de resquicio, el potencial de repasivación y en las diferencias $E_{\text{resq}} - E_r$ y $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ se estudió mediante representaciones gráficas de estos parámetros a diferentes concentraciones de cloruros y de fluoruros manteniendo la temperatura constante. Las temperaturas ensayadas fueron 293, 298, 303 y 308 K.

El valor del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros y de fluoruros a diferentes valores de pH para 293, 298, 303 y 308K, respectivamente se representa en las figuras 264-267. En general el potencial de resquicio muestra un comportamiento similar en todos los casos: para una misma concentración de cloruros y fluoruros el potencial de resquicio disminuye ligeramente cuanto mayor es el pH, siendo mayor el descenso del mismo al subir de pH 2 a 3.5. El potencial de resquicio prácticamente se mantiene constante o disminuye muy ligeramente al aumentar la concentración de iones agresivos, aunque para la concentración de 6000 ppm se observa un ligero aumento del potencial de resquicio. A esta concentración empieza a producirse ataque generalizado en la superficie de la probeta, el ataque localizado se produce en menor medida, lo que se traduce en un ligero aumento del potencial de resquicio en estas condiciones.

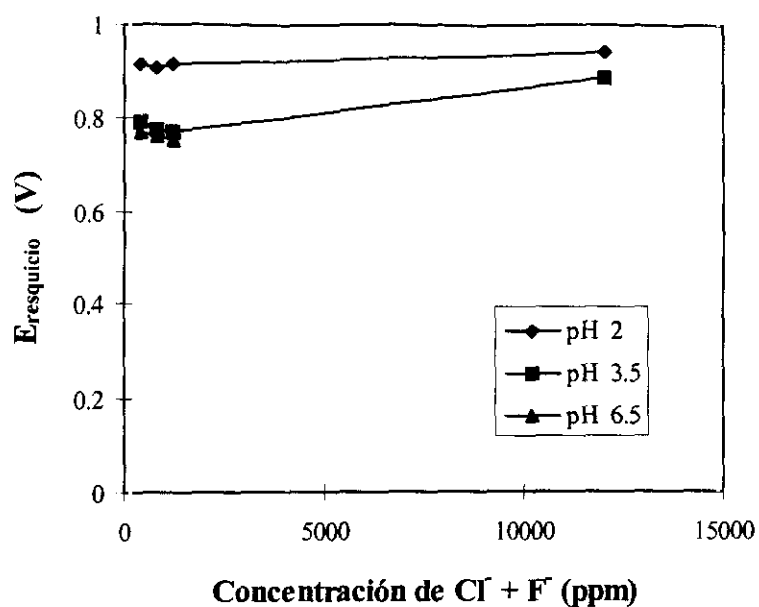


Figura 264. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

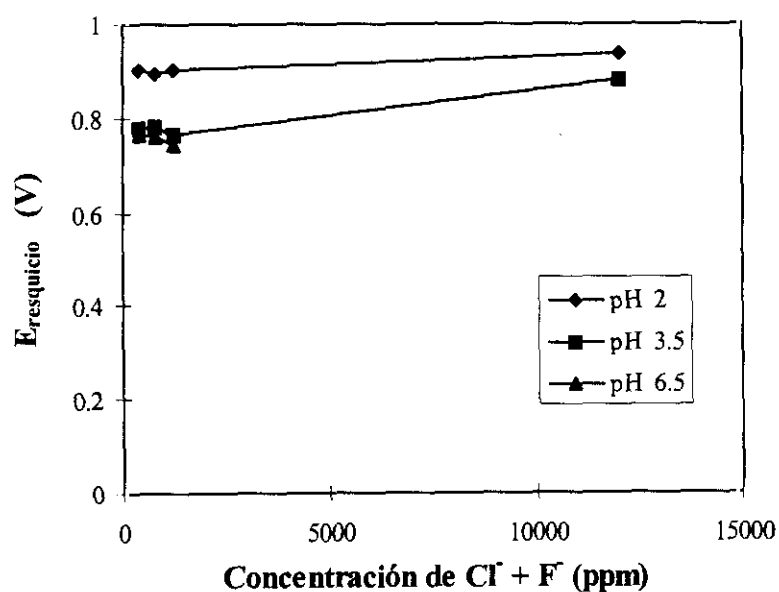


Figura 265. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

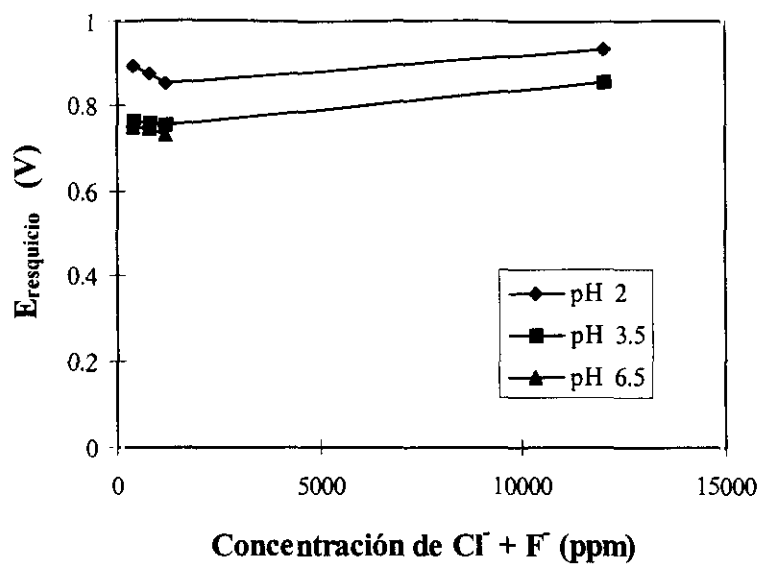


Figura 266. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

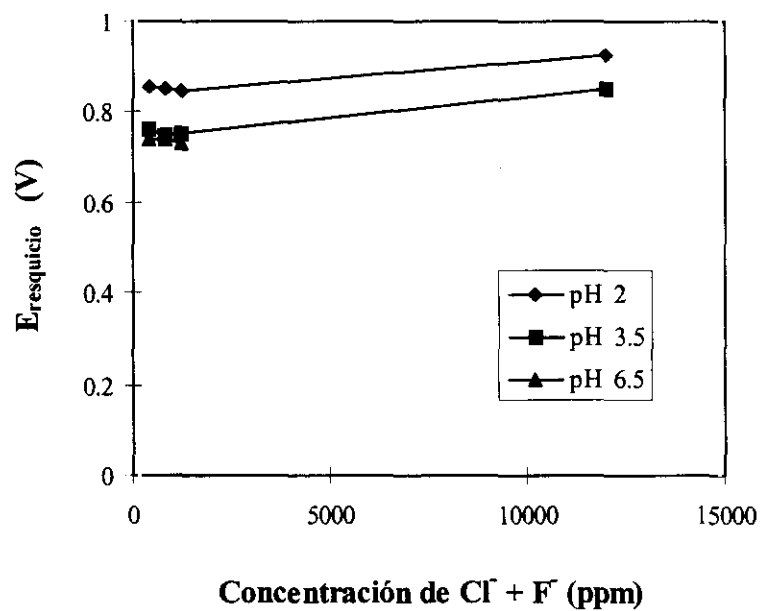


Figura 267. Variación del potencial de resquicio en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

Se representan en las figuras 268-271 la variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 293, 298, 303 y 308 K a diferentes valores de pH. En general se observa un comportamiento del potencial de repasivación semejante al comentado para los ensayos de picadura a temperatura constante a las mismas concentraciones y pH. El potencial de repasivación es más sensible a la variación de pH que a la variación de la concentración de aniones agresivos.

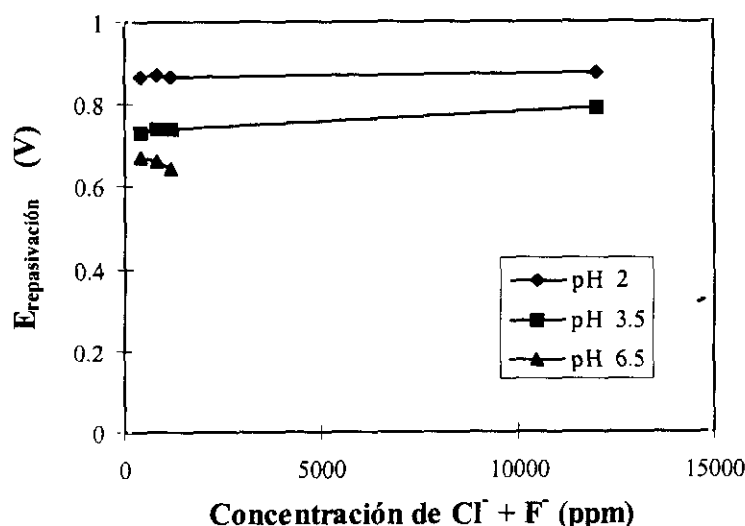


Figura 268. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K

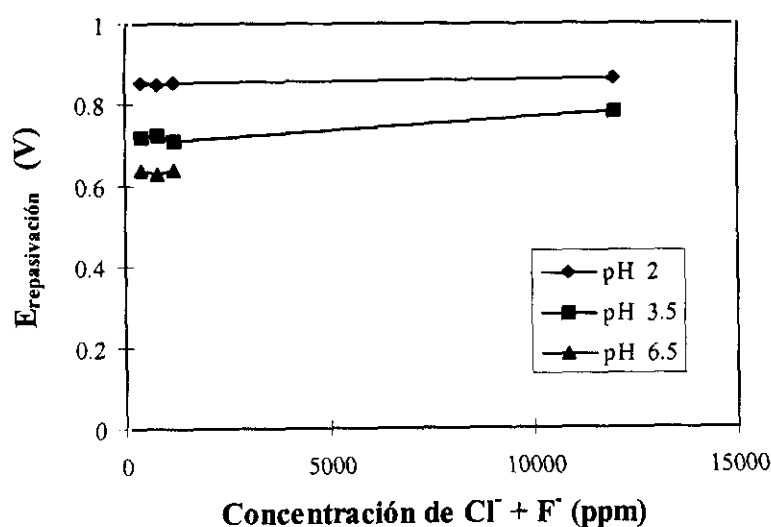


Figura 269. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K

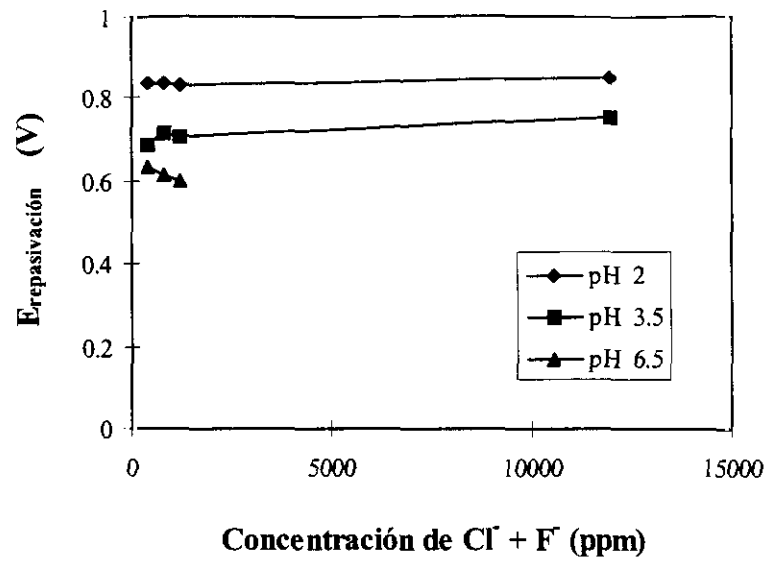


Figura 270. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

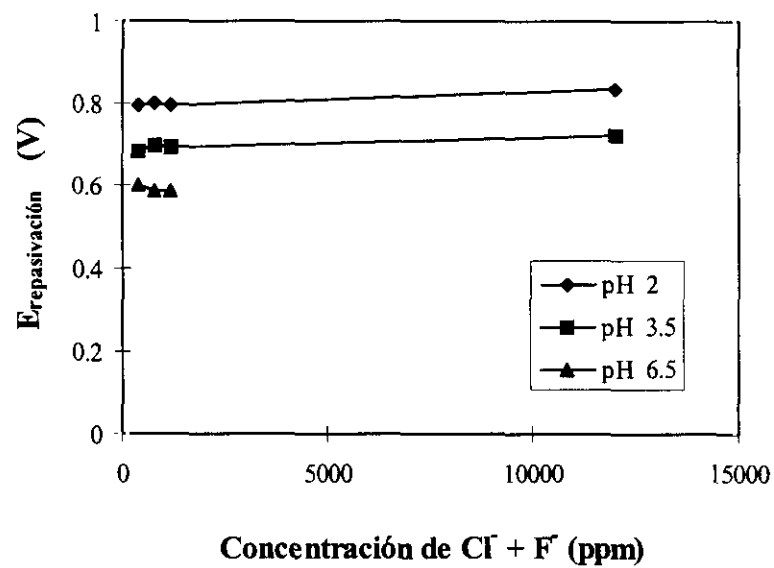


Figura 271. Variación del potencial de repasivación en función de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

Las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293, 298, 303 y 308 K a diferentes valores de pH se muestran en las figuras 272-275. Al aumentar la concentración de iones agresivos la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación es muy pequeña, manteniéndose prácticamente constante a todas las concentraciones. En general, para una misma concentración de iones agresivos, las diferencias tienden a aumentar al hacerlo el pH de las soluciones agresivas, excepto a 293 y 298 K donde, a pH 2 y 3.5, las diferencias se mantienen prácticamente constantes.

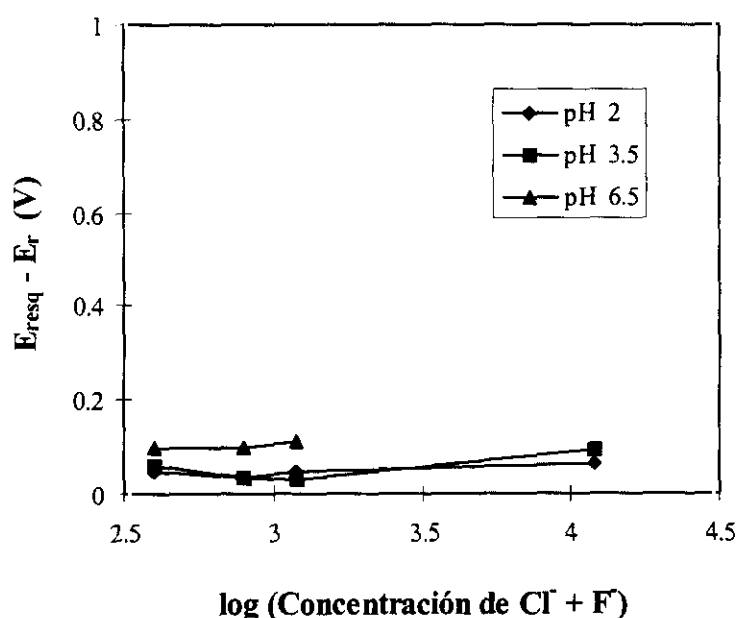


Figura 272. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

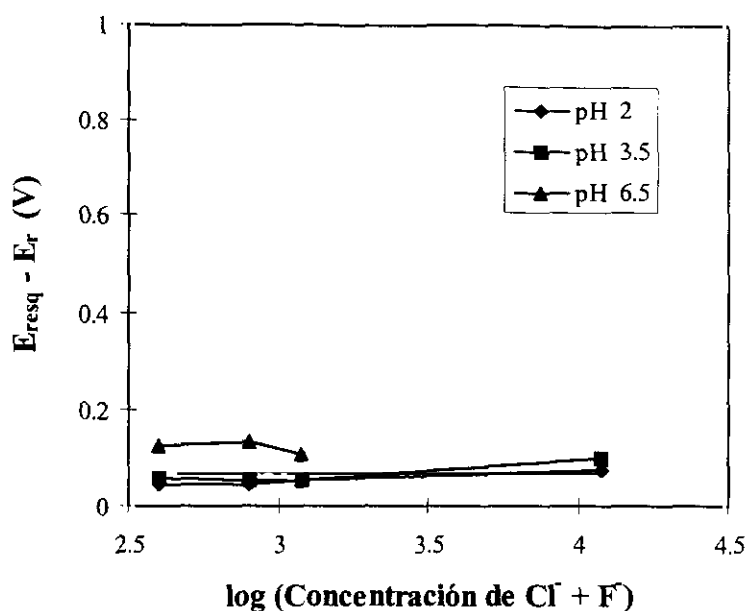


Figura 273. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

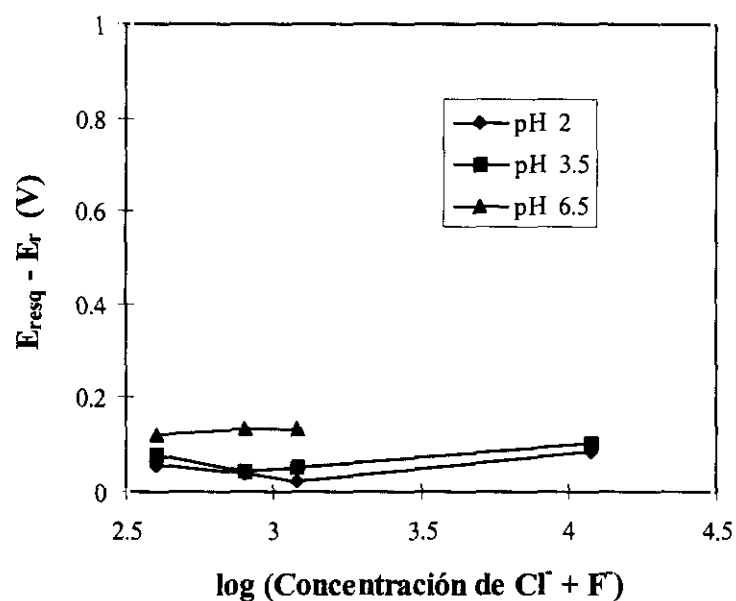


Figura 274. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

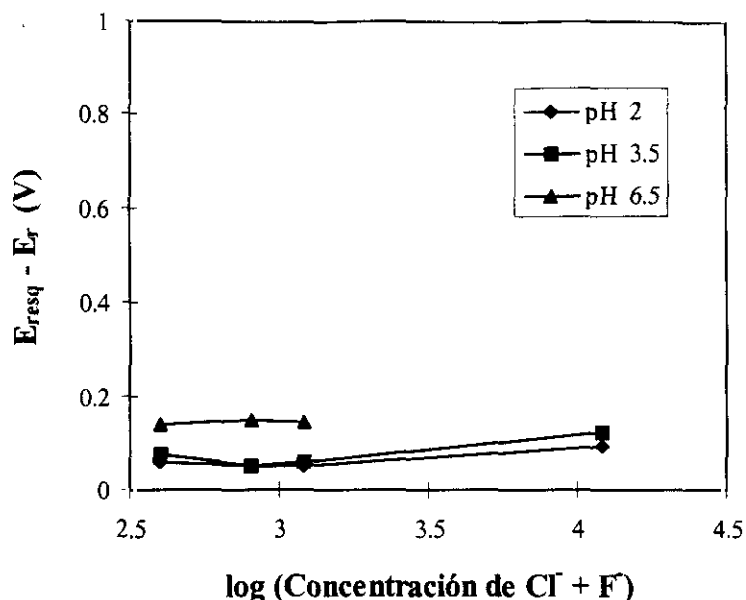


Figura 275. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

En las figuras 276-279 se representan las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros a los diferentes valores de pH ensayados, para las temperaturas de 293, 298, 303 y 308 K. Se observa en todas las figuras una tendencia a la disminución de $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ conforme aumenta el pH, para una concentración fija de iones agresivos. Respecto a la concentración de iones agresivos, en general, las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión disminuyen ligeramente al aumentar dicha concentración, aunque a partir de 600 ppm la tendencia a aumentar es muy ligera. Se puede establecer que, en estas condiciones material B tiene una tendencia muy baja a la nucleación del ataque en resquicio y, si éste se produce, su capacidad de repasivación es alta, viéndose este comportamiento más afectado por el aumento de pH que por la concentración de aniones agresivos.

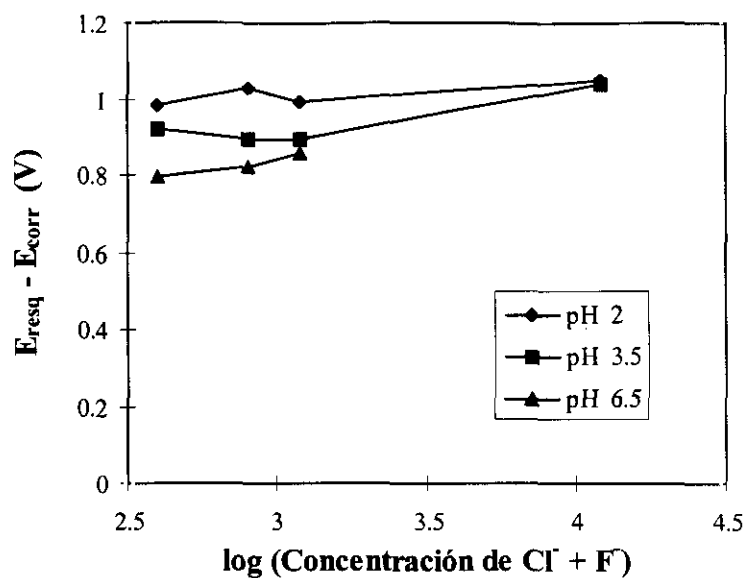


Figura 276. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 293 K.

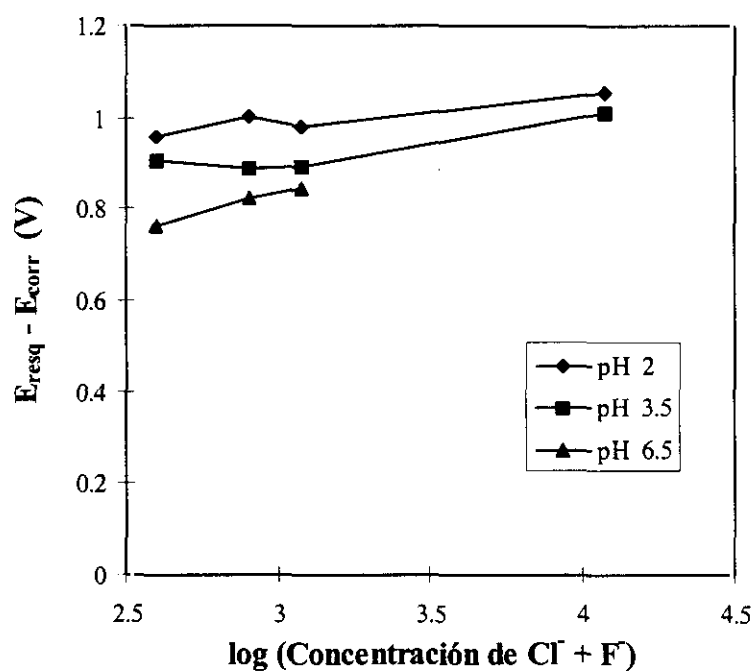


Figura 277. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 298 K.

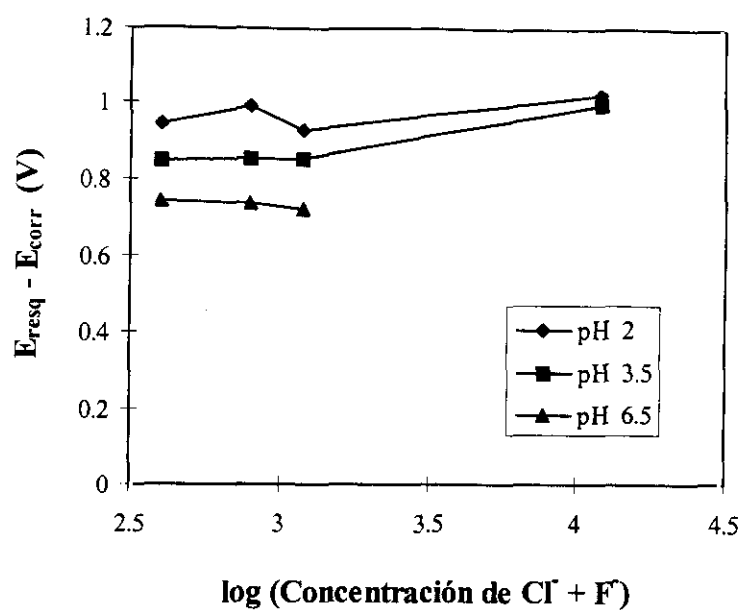


Figura 278. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 303 K.

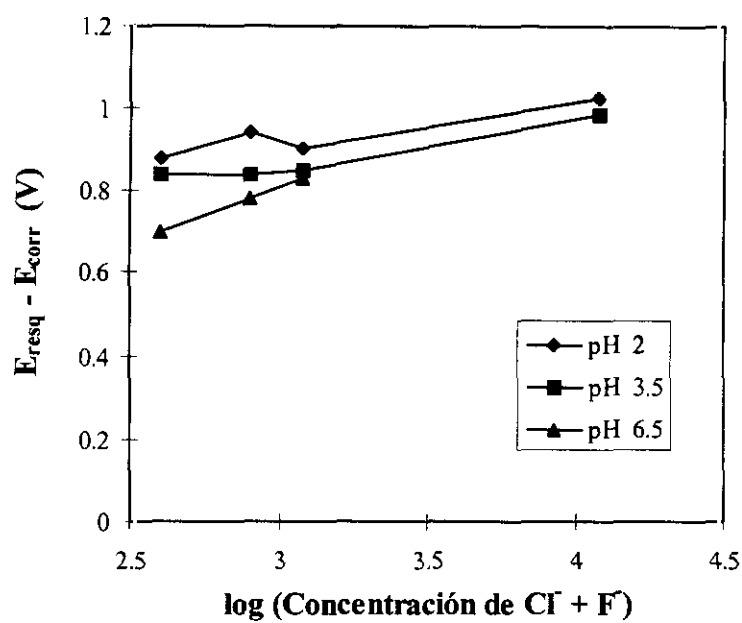


Figura 279. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función del logaritmo de la concentración de cloruros y fluoruros para 308 K.

D) DISCUSIÓN

D.1. INFLUENCIA DEL pH

En general, al igual que se ha visto en corrosión por picadura, la resistencia al ataque en resquicio del material B en medios que contienen iones cloruro y fluoruro disminuye ligeramente al aumentar el pH de 2 a 6.5. Se observa una disminución mayor de los potenciales de resquicio y de repasivación al aumentar el pH de 2 a 3.5, mientras que al pasar de pH 3.5 a 6.5 el material presenta potenciales parecidos.

La tendencia a la nucleación y al crecimiento del ataque en resquicio aumenta al hacerlo el pH del medio, pues así lo hacen el potencial de resquicio y el potencial de repasivación.

D.2 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORUROS Y FLUORUROS

Al aumentar la concentración de iones agresivos se observa una ligera disminución del potencial de resquicio y potencial de repasivación y un ligero aumento de la tendencia a la nucleación y al crecimiento del resquicio, al igual que lo observado respecto a fenómenos de corrosión por picadura.

La expresión que relaciona el potencial de resquicio y el potencial de repasivación con la concentración de iones agresivos es de la forma:

$$E_{resq}, E_r = A + B \log [Cl + F] \quad (16)$$

donde A y B son constantes específicas del material, cuyo valor medio se muestra en la tabla 29. En vista del valor de estas constantes, se observa que el potencial de repasivación disminuye más rápidamente que el potencial de resquicio con el aumento de la concentración de aniones agresivos.

	RESQUICIO	REPASIVACIÓN
\bar{A}	0.85	0.76
\bar{B}	-0.030	-0.040

Tabla 29. Valor medio de los coeficientes A y B para el material B en disoluciones de mezclas cloruros-fluoruros.

Para la mayor concentración estudiada, 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros, se produce un ligero aumento de los valores de potencial de picadura y potencial de repasivación respecto a los valores obtenidos a menores concentraciones, es decir, a estas concentraciones, de anión agresivo se propicia el ataque generalizado en el material B y el ataque en resquicio tiene lugar en menor medida.

La TCR del material B en disoluciones de cloruros y fluoruros está por debajo de 293 K (20°C) a todas las concentraciones de iones agresivos analizadas.

D.3. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

El aumento de la temperatura de las disoluciones agresivas produce una ligera disminución del valor del potencial de resquicio y del potencial de repasivación y un ligero aumento de la tendencia a la nucleación y al crecimiento del ataque localizado en el material B. El material, en general, presenta un buen comportamiento a la corrosión en resquicio en las disoluciones de cloruros y fluoruros a todas las temperaturas analizadas.

E) ESTUDIO MICROSCOPICO DE ATAQUE EN RESQUICIO

Las probetas se observan en el microscopio óptico y electrónico de barrido, después de ser ensayadas electroquímicamente a las diferentes concentraciones de cloruros y de fluoruros (200, 400, 600 y 6000 ppm), pH (2, 3.5 y 6.5) y temperaturas, con el fin de estudiar las características morfológicas del ataque en resquicio.

Después de ensayar electroquímicamente a corrosión en resquicio el material B, a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros, pH 2 y diferentes temperaturas, se observan numerosas picaduras en la zona de resquicio (figura 280a). Conforme aumenta la temperatura aparecen zonas de ataque generalizado, formadas por la unión de picaduras, como se observa en la fotografía C) correspondiente a 308 K.

En las figuras 280b y 280c se muestra el estado de la superficie del material B después de ser ensayado electroquímicamente a polarización cíclica a 308 K y diferentes pH, a concentraciones de cloruros y fluoruros de 800 y 12000 ppm, respectivamente. En general se observan numerosas picaduras en la zona de resquicio, pero como la temperatura de ensayo es relativamente baja no se llega a alcanzar un ataque generalizado en el resquicio.

En la figura 280d se presenta el aspecto de diferentes resquicios observados en el microscopio electrónico de barrido a pH 2 y 293 K para A) 400 ppm y B) 1200 ppm de iones agresivos, ambos a 1000 X. Se observa como, a la mayor concentración de cloruros y fluoruros analizada, el ataque en resquicio presenta la mayor continuidad.

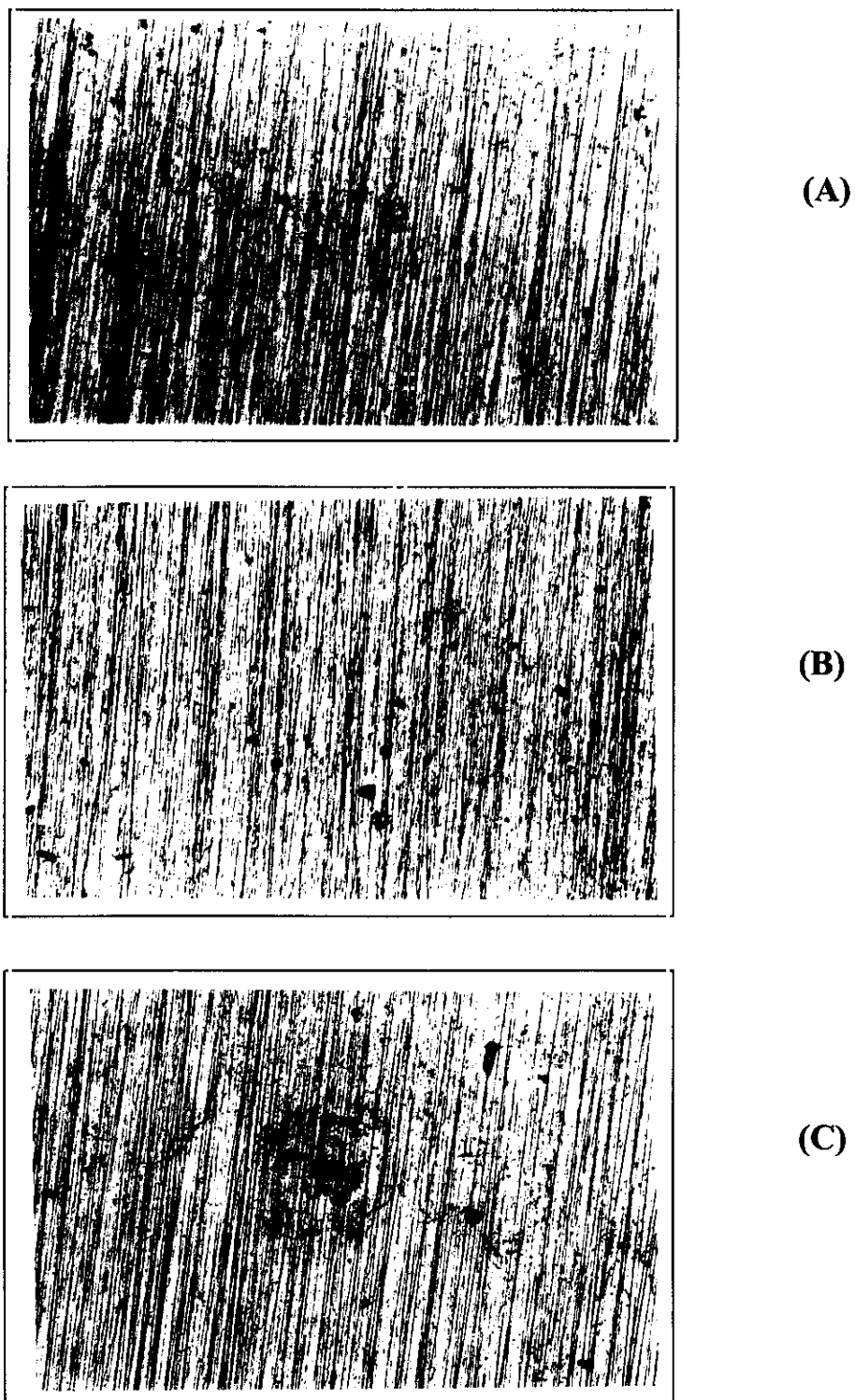
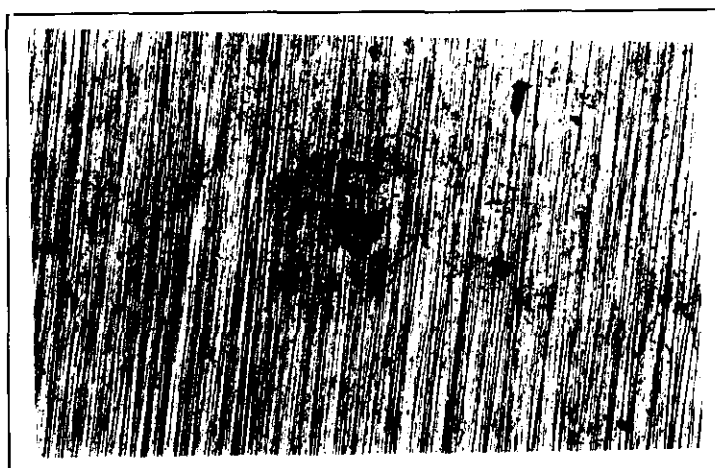


Figura 280a. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a pH 2. (100X)

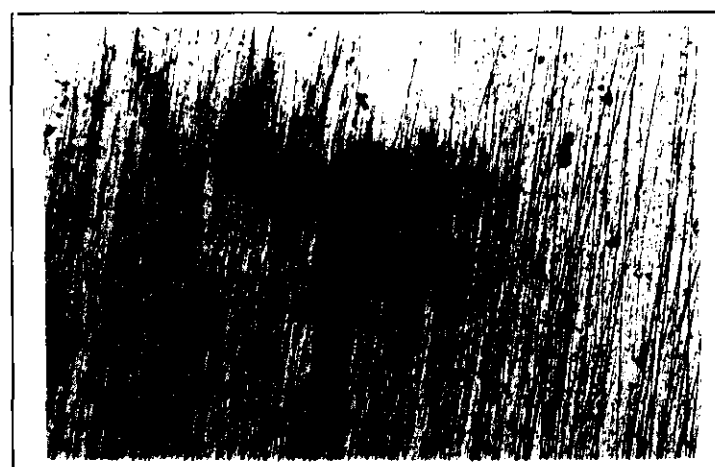
A) A) 298 K; B) 303 K; C) 308 K



(A)



(B)



(C)

Figura 280b. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros a 308 K. (100X)

A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5



(A)



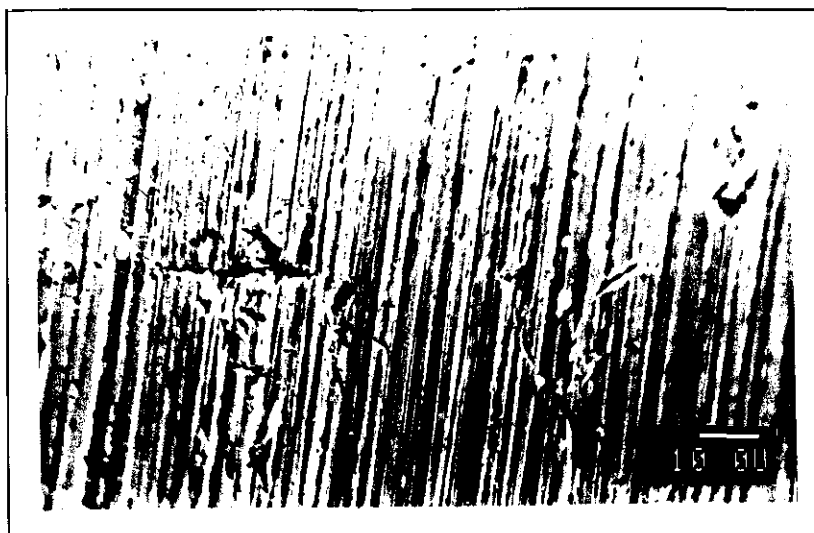
(B)



(C)

Figura 280c. Aspecto de la superficie del material B sometido a polarización cíclica a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros a 308 K. (100X)

A) pH 2; B) pH 3.5; C) pH 6.5



(A)



(B)

Figura 280d. Aspecto de la superficie del material B, observado bajo SEM, sometido a polarización cíclica a pH 2 y 293 K y concentraciones de cloruros y de fluoruros de:

A) 400 ppm; B) 1200 ppm

3.3 COMPARACIÓN DE RESULTADOS

3.3.1 DISOLUCIONES DE CLORUROS

3.3.1.1 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN LOCALIZADA

A) ENSAYO NORMALIZADO

La norma ASTM G48 permite clasificar a diferentes materiales respecto a su resistencia a la corrosión localizada en medio de FeCl_3 al 6%. A la mayor temperatura que para realizar el ensayo recomienda la norma, 323 K (50°C), tanto el material B como el material A no presentan corrosión por picadura. La pérdida de masa por unidad de área está dentro del error de precisión de la balanza y no se observan picaduras en ninguna de las superficies de ambos materiales.

Si se aumenta la temperatura, las pérdidas de masa se mantienen prácticamente constantes en el material B, llegando hasta la temperatura de 353 K (80°C) sin una pérdida de masa apreciable y con ausencia de picaduras en la muestra.

En el material A a partir de 343 K (70°C) se detecta un aumento de pérdida de masa respecto a las anteriores temperaturas ensayadas y en la superficie de la probeta aparecen numerosas picaduras de pequeño tamaño (aproximadamente de 0.16 mm de diámetro promedio). Un aumento de temperatura conduce a pérdidas de masa más significativas asociadas tanto a una mayor densidad de picaduras como a un crecimiento más acusado de las mismas (figura 281).

En estas condiciones de operaciónse puede decir que la TCP del material B en FeCl_3 al 6% es superior a la TCP del material A en el mismo medio, situándose por encima de 353 K. La mayor resistencia a la corrosión por picadura del material B respecto al material A puede ser justificada en base a la mayor estabilidad de su capa pasiva en este medio agresivo (a la vez ácido y oxidante).

La capa pasiva de los aceros inoxidables en medios fuertemente ácidos no suele ser muy estable, ya que su solubilidad en el medio es alta y comienza a disolverse. En el medio de ensayo, la capa pasiva del material B muestra mayor estabilidad que la del material A, posiblemente debido a que su velocidad de

disolución es menor que la del material A o por que, en el caso de que ambos materiales tengan capas pasivas con solubilidad semejante, la velocidad de repasivación del material B es más alta. En general, el material B posee una resistencia superior al material A en medios ácidos, como se puso de manifiesto en el apartado 1.2.5 de la Introducción.

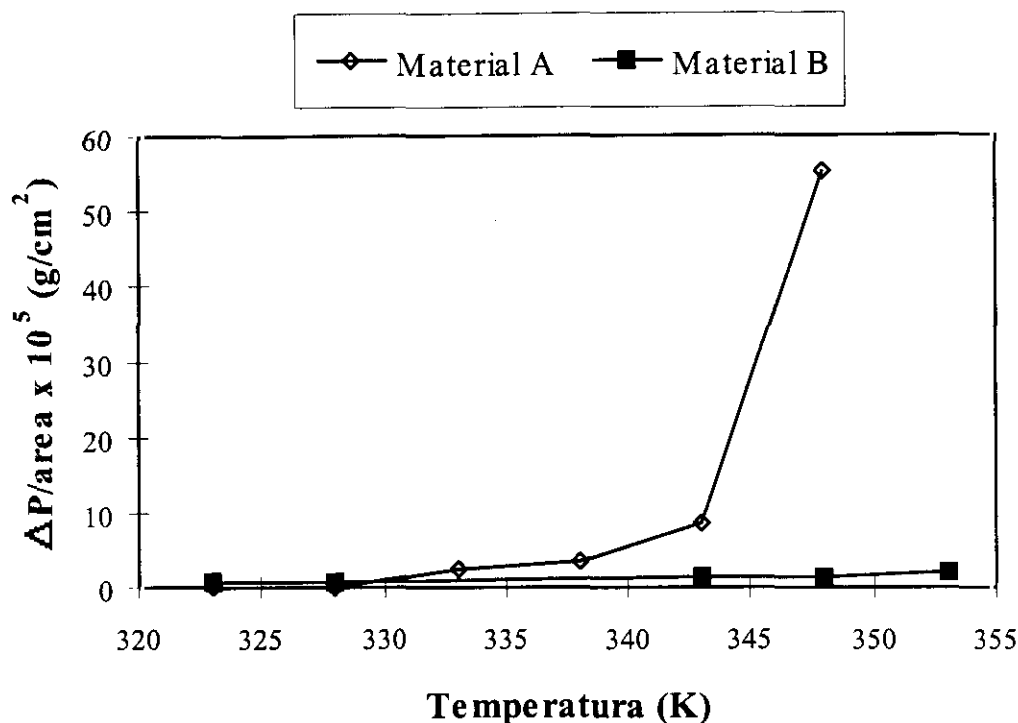


Figura 281. Variación de las pérdidas de peso por unidad de superficie en función de la temperatura en FeCl_3 al 6% durante 72 horas en los dos aceros inoxidable estudiados.

B) ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

En la comparación que se va a realizar a continuación entre los resultados obtenidos mediante los ensayos electroquímicos hay que tener en cuenta que, en el caso de la corrosión en resquicio, se utilizaron probetas planas y gomas elásticas para simular el resquicio en el material B y probetas cilíndricas y un o-ring en el material A. En ambos casos la geometría del resquicio es diferente, no obstante se establece una comparación cualitativa entre los dos materiales teniendo en cuenta este hecho.

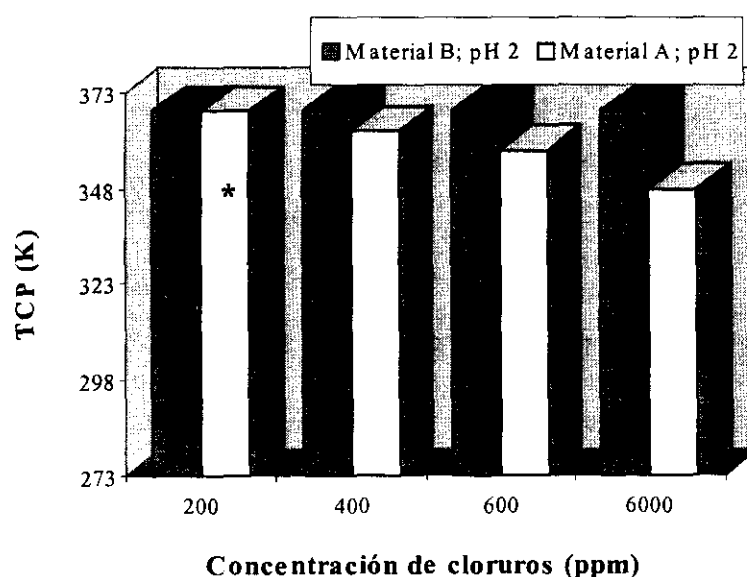
B.1) TCP y TCR

Comparando las Temperaturas Críticas (TCP y TCR) del material B y del material A, ambas determinadas por métodos electroquímicos, se observa que:

A todas las concentraciones de cloruro (200, 400, 600 y 6000 ppm) a pH 2, las Temperaturas Críticas (TC) del material B son superiores a las del material A, estando en todos los casos por encima de 363 K (90°C), como se observa en las figuras 282 y 283.

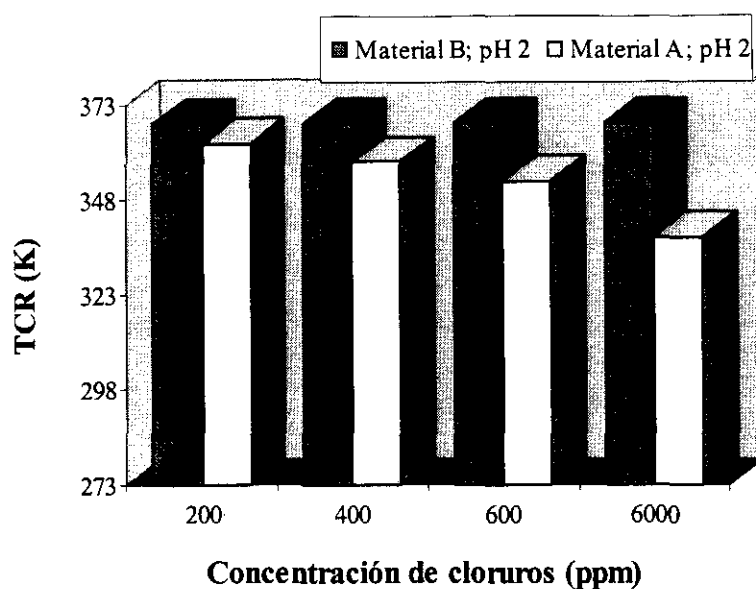
La variación de las diferencias entre las TC del material B y del material A a pH 2 en función de la concentración de cloruros muestra en la figuras 284 y 285. Se observa que conforme aumenta la concentración de cloruros la diferencia entre la $TC_{\text{material B}} - TC_{\text{material A}}$ (tanto para picadura como para resquicio) también aumenta.

El hecho de que el material B muestre la mayor resistencia a la corrosión localizada puede explicarse, como en el caso del ensayo normalizado por la menor velocidad de disolución de la capa pasiva del material A, o porque la velocidad para llevar a cabo la repasivación de las mismas sea mayor en el material B.



(*) $TCP > 363 \text{ K } (90^\circ \text{C})$

Figura 282. Variación de la TCP en función de la concentración de cloruros a pH 2 para los dos aceros inoxidables estudiados.



(*) $TCR > 363\text{ K } (90^{\circ}\text{C})$

Figura 283. Variación de la TCR en función de la concentración de cloruros a pH 2 para los dos aceros inoxidables estudiados.

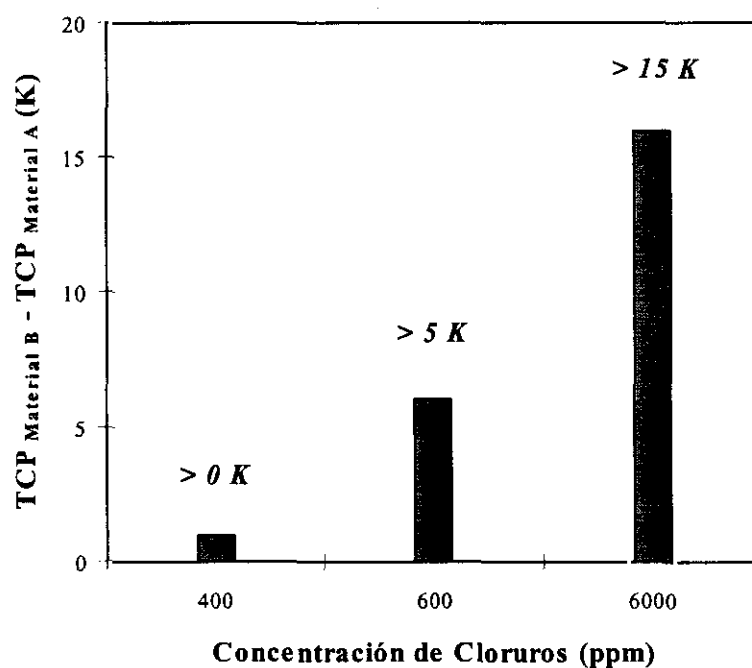


Figura 284. Diferencia entre la $TCP_{\text{material B}}$ y la $TCP_{\text{material A}}$ en función de la concentración de cloruros a pH 2.

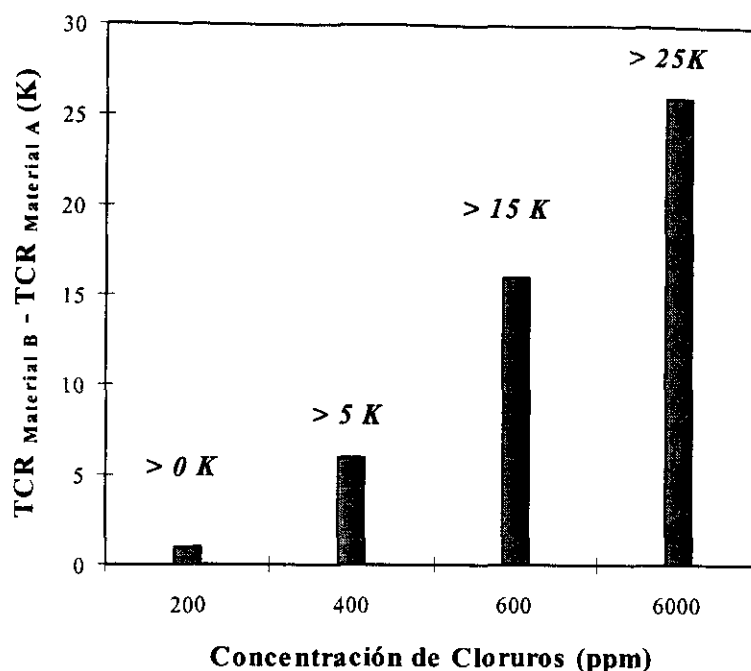
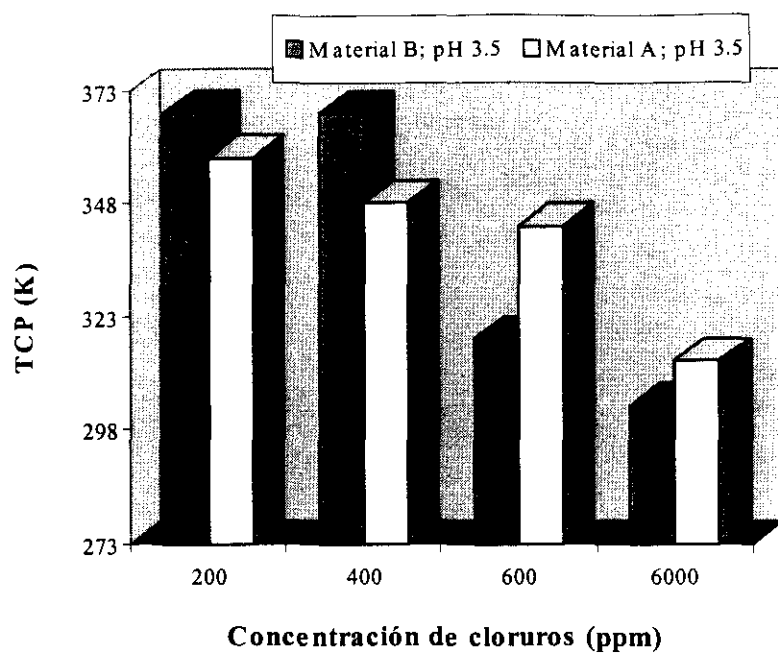


Figura 285. Diferencia entre la $TCR_{\text{material B}}$ y la $TCR_{\text{material A}}$ en función de la concentración de cloruros a pH 2.

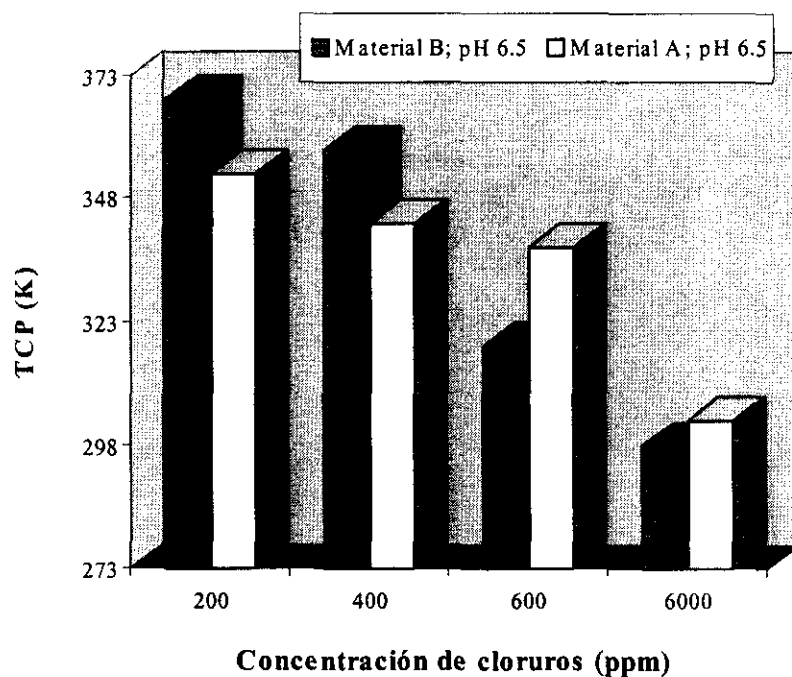
A pH 3.5 y 6.5, a 200 y 400 ppm de cloruros, el material B posee mayores TC que el material A. Para concentraciones de cloruros mayores (600 y 6000 ppm) es el material A el que posee mayores TC, como se puede observar en las figuras 286 y 287, para el caso de corrosión por picadura y en las figuras 288 y 289, cuando se produce corrosión en resquicio. A 6000 ppm la TCR es aproximadamente igual en ambos materiales.

En las figuras 290 y 291 se muestra la variación de las diferencias entre la TC de los dos materiales en función de la concentración de cloruros a pH 3.5 y 6.5 para corrosión por picadura y resquicio, respectivamente. A diferencia de lo que ocurre a pH 2, las diferencias $TC_{\text{material B}} - TC_{\text{material A}}$ no aumentan con la concentración de cloruros, sino que se observa una tendencia a disminuir conforme crece la concentración, llegando a 600 ppm a ser negativas, lo cual significa que tanto la TCP como la TCR del material A es superior a las correspondientes TC del material B.



(*) $TCP > 363\text{ K } (90^{\circ}\text{C})$

Figura 286. Variación de la TCP en función de la concentración de cloruros a pH 3.5 para los dos aceros inoxidable estudiados.



(*) $TCP > 363\text{ K } (90^{\circ}\text{C})$

Figura 287. Variación de la TCP en función de la concentración de cloruros a pH 6.5 para los dos aceros inoxidable estudiados.

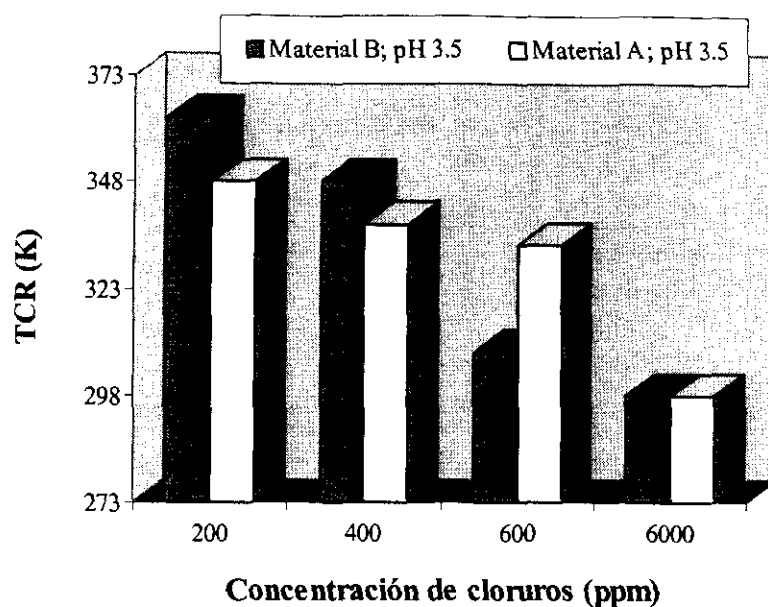


Figura 288. Variación de la TCR en función de la concentración de cloruros a pH 3.5 para los dos aceros inoxidables estudiados.

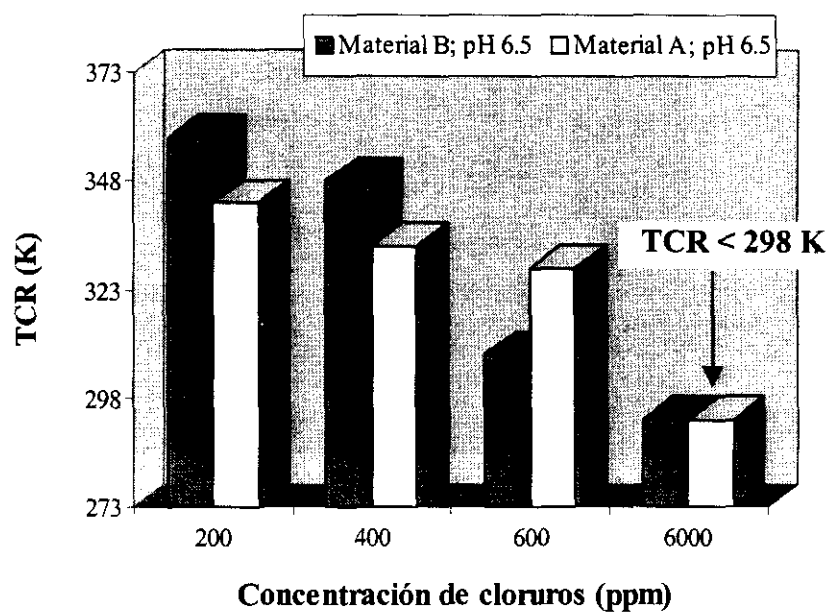


Figura 289. Variación de la TCR en función de la concentración de cloruros a pH 6.5 para los dos aceros inoxidables estudiados.

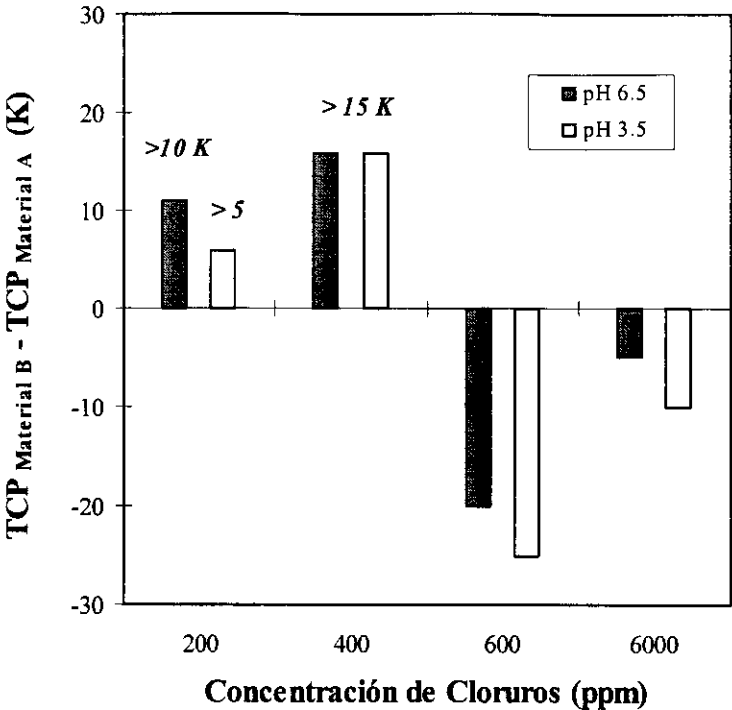


Figura 290. Diferencia entre la TCP_{material B} y la TCP_{material A} en función de la concentración de cloruros a pH 3.5 y 6.5.

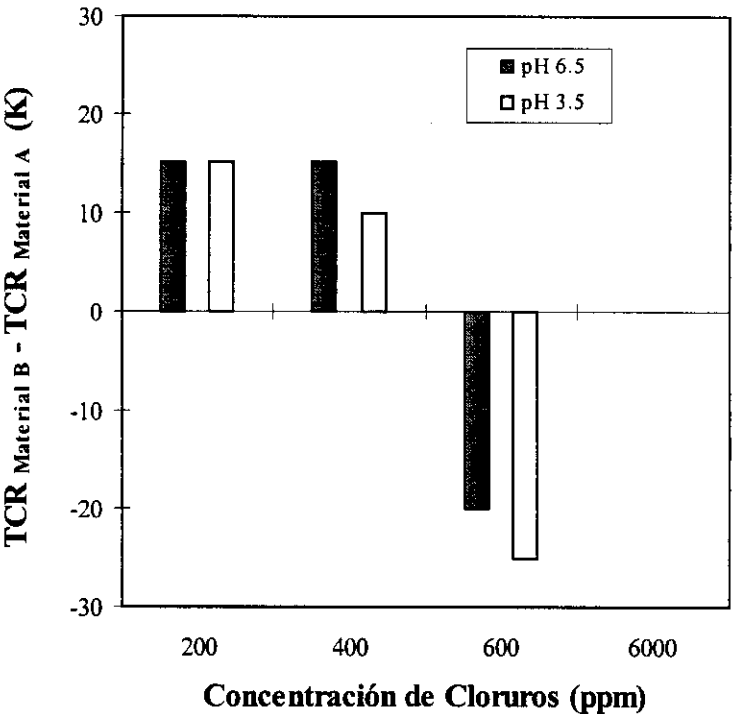


Figura 291. Diferencia entre la TCR_{material B} y la TCR_{material A} en función de la concentración de cloruros a pH 3.5 y 6.5.

La mayor resistencia del material A a la corrosión localizada frente al material B a 600 y 6000 ppm de cloruros y pH 3.5 y 6.5 puede justificarse en base a la mayor homogeneidad de su capa pasiva.

A estos valores de pH la capa pasiva de ambos materiales es estable y en presencia de aniones agresivos, como el cloruro, se puede producir la rotura local de la misma por diferentes mecanismos. La entrada de los iones cloruros en la red reticular del óxido, que forma la capa pasiva, la distorsionan y establecen canales de comunicación entre la superficie del material metálico y el medio agresivo. Se forma una pila activa-pasiva, donde el área anódica es muy pequeña y corresponde a la zona de rotura local, mientras que la capa pasiva no afectada actúa como zona catódica y es muy extensa en comparación con la zona de rotura local. En esta situación la velocidad de disolución de la zona anódica es muy elevada y en el interior de la cavidad formada se genera un microclima ácido que no permite la regeneración de la capa pasiva.

En estas circunstancias es lógico pensar que el material que posea una capa pasiva más homogénea, sin defectos ni irregularidades, tendrá menor probabilidad de sufrir ataque localizado en presencia de aniones cloruro. En general se puede pensar que un material monofásico debe poseer una capa pasiva más homogénea que un material bifásico, y por lo tanto también su resistencia a la corrosión localizada será mayor. Sin embargo en este caso ocurre todo lo contrario, el material A, bifásico, presenta mayor resistencia a la corrosión localizada que el material B, monofásico.

En general, los estudios sobre la capa pasiva de los aceros inoxidable dúplex no son muchos. La formación de capas pasivas en materiales bifásicos es un problema complejo, como es el caso de nuestro material A. Olsson y Hörnström (143) han realizado un estudio sobre la homogeneidad lateral de la capa pasiva formada en un acero dúplex 2205 mediante análisis XPS y AES, encontrando que la buena resistencia a la corrosión localizada de estos materiales puede estar asociada a la presencia de una película muy fina de austenita en la intercara óxido-metal sobre la superficie de la aleación que permite la formación de una película pasiva homogénea y rica en Cr, Ni, Mo y N.

Además, en la bibliografía consultada, se hace referencia a la resistencia a la corrosión localizada de estos materiales en presencia de aniones cloruros, en general, superior a la de los aceros inoxidable austeníticos, debida fundamentalmente a una concentración equilibrada de elementos aleantes en cada una de sus fases, ferrita y austenita, lo que proporciona capas pasivas de alta estabilidad.

B.2) POTENCIAL DE PICADURA Y POTENCIAL DE RESQUICIO

En las figuras 292 y 293 se muestra, respectivamente, la variación del potencial de picadura y la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a la concentración de 400 ppm de cloruros, donde se comparan los dos materiales estudiados.

En general ambos potenciales son superiores en el material B. En la figura 292 se observa como los potenciales de picadura de dicho material a 353 y 363 K a pH 6.5 son superiores a los respectivos potenciales de picadura del material A al mismo pH. Sin embargo el potencial de picadura a la TCP del material A a pH 6.5 es bastante cercano al potencial de picadura correspondiente a la TCP del material B al mismo pH. Para el material B se detecta picadura sólo a pH 6.5.

Al aumentar la concentración de cloruros (600 y 6000 ppm) es, en general, el material A quien posee potenciales, tanto de picadura como de resquicio, superiores a los del material B.

A 6000 ppm y pH 3.5 y 6.5, los potenciales de picadura de ambos materiales son muy parecidos como se muestra en la figura 294. En la figura 295 se aprecia como los potenciales de resquicio correspondientes a las TCR de los materiales son ligeramente superiores en el material A y tienden a igualarse al aumentar la temperatura, siendo la respuesta de ambos materiales frente a la corrosión localizada muy parecida a la mayor concentración ensayada.

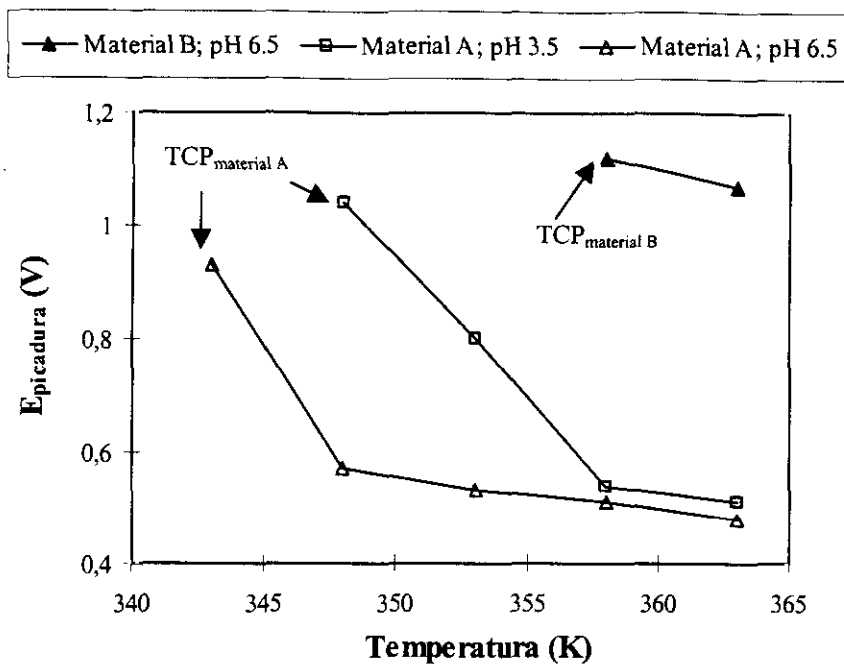


Figura 292. Comparación de la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros.

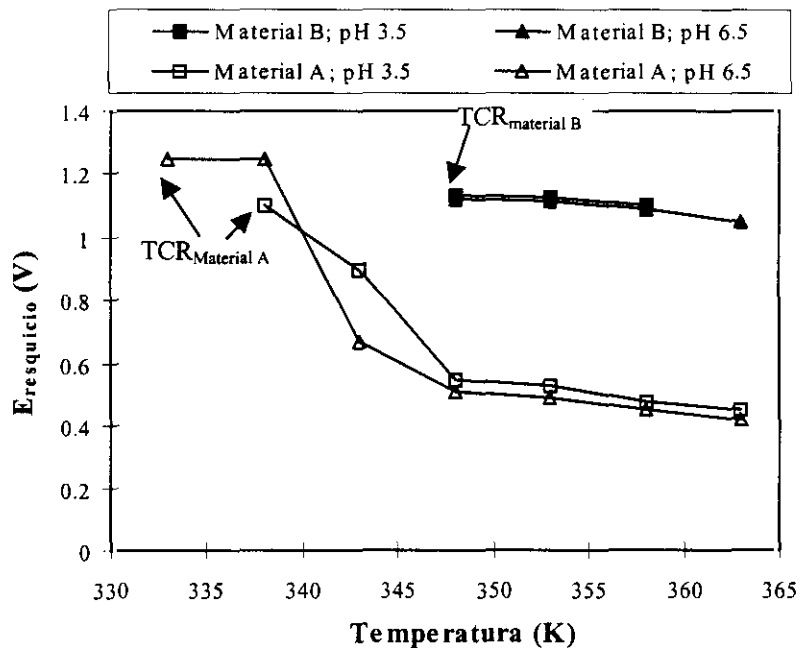


Figura 293. Comparación de la variación del potencial de resquejo en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros.

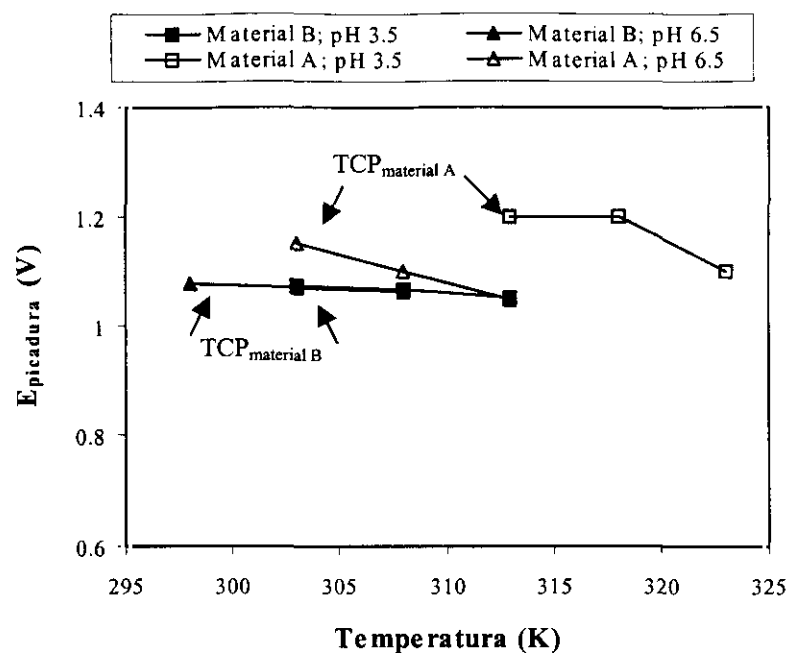


Figura 294. Comparación de la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros.

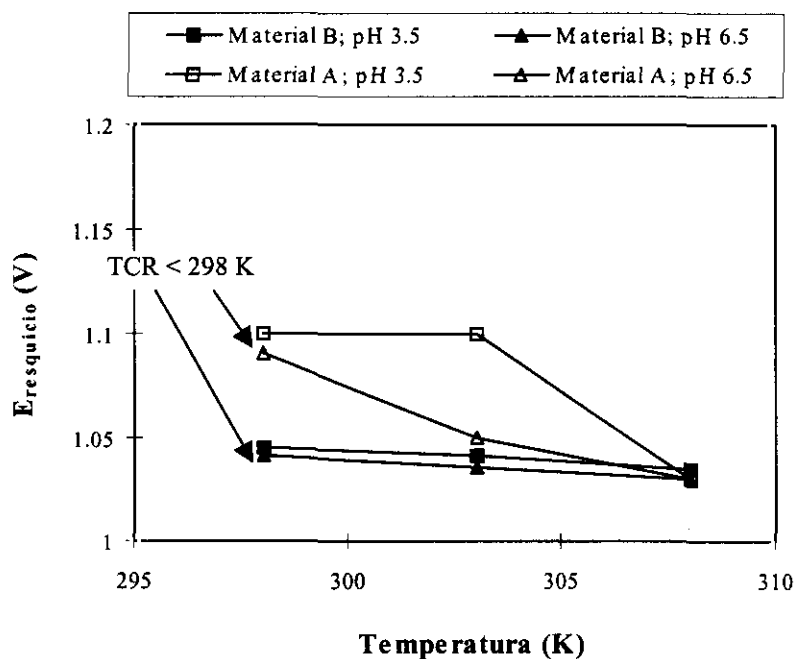


Figura 295. Comparación de la variación del potencial de resqueio en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros.

A bajas concentraciones de cloruros la tendencia a producirse ataque localizado es mayor en el material A, como podemos ver en la figura 296 y 297, donde a modo de ejemplo se representa la variación de las diferencias $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ y $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ en función de la temperatura para 400 ppm de cloruros, respectivamente. Ambas diferencias son menores en el material A, para una misma temperatura y pH.

A mayores concentraciones de cloruros es el material A quien posee menor tendencia a la nucleación de picaduras como puede observarse en la figura 298, correspondiente a 6000 ppm de cloruros, mientras que la tendencia a producirse ataque por resquicio es prácticamente la misma en ambos materiales, donde las diferencias $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ son prácticamente del mismo orden de magnitud (figura 299).

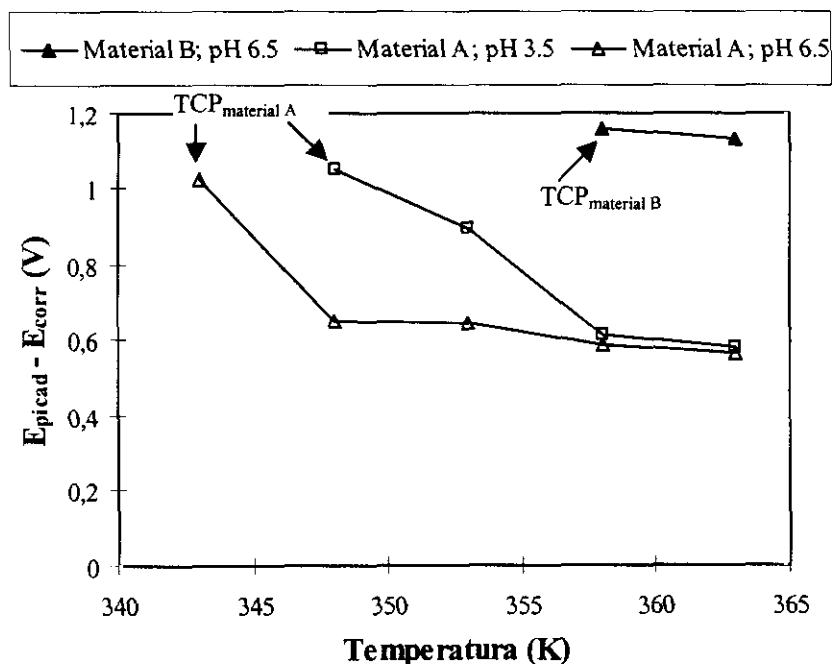


Figura 296. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros.

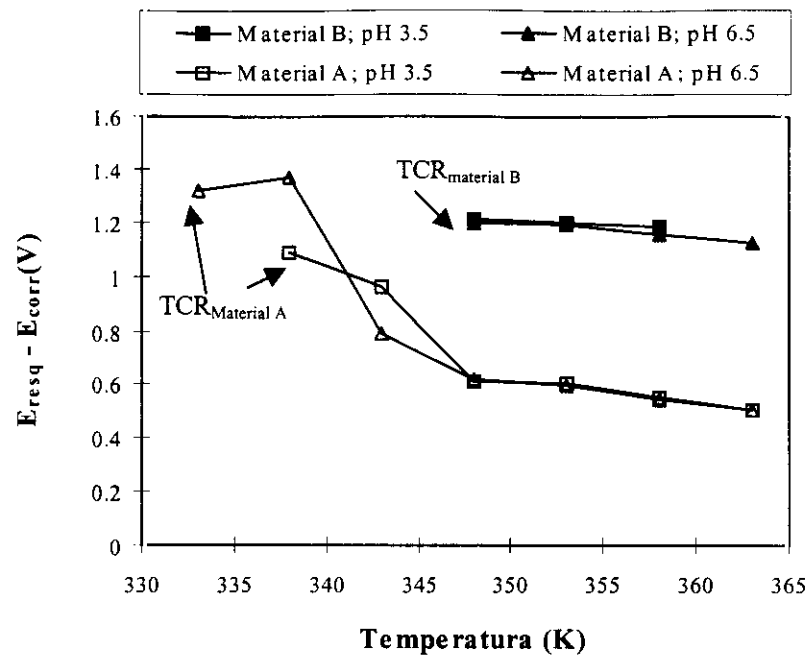


Figura 297. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros.

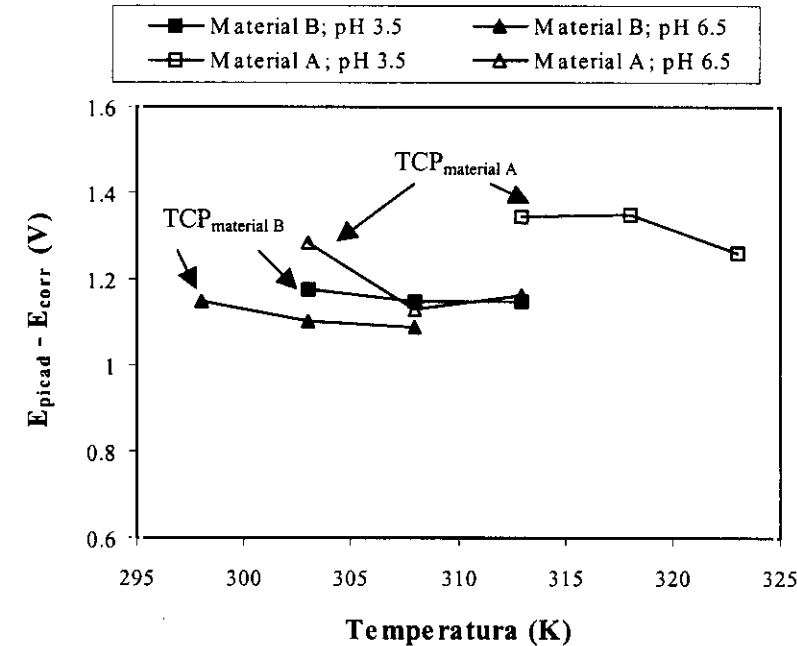


Figura 298. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros.

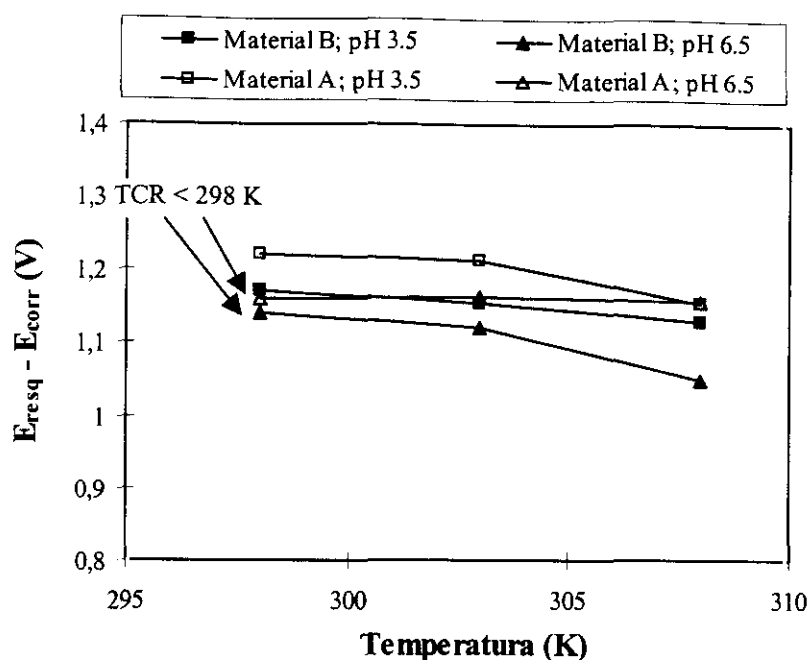


Figura 299. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de resqueio y el potencial de corrosión en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros.

B.3) POTENCIALES DE REPASIVACIÓN

En general al comparar el potencial de repasivación entre los dos aceros estudiados, tanto en corrosión por picadura como en resqueio, se encuentra un comportamiento semejante al observado respecto al potencial de picadura y resqueio en las mismas condiciones.

En las figuras 300 y 301 se muestra como el potencial de repasivación del material A a 353 y 363 K es mucho menor que el potencial de repasivación del material B a las mismas temperaturas y 400 ppm de cloruros y pH 6.5. Sin embargo los potenciales de repasivación a las TC de estos materiales son del mismo orden de magnitud, aunque las TC del material B son 15 K superiores a las del material A.

A 6000 ppm de cloruros y pH 3.5 y 6.5 los potenciales de repasivación del material A son ligeramente superiores a los potenciales de repasivación del material B para un mismo valor de temperatura, tanto en corrosión por picadura como en corrosión en resqueio, como se observa en las figuras 302 y 303.

Por tanto, la capacidad de repasivación es mayor en el material B a las menores concentraciones de cloruros mientras que a 6000 ppm los dos materiales muestran capacidades de repasivación semejantes.

La variación de las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura para los dos materiales estudiados a 400 y 6000 ppm de cloruros se muestra en las figuras 304 y 306. Se observa como a 400 ppm de cloruros, para un valor de temperatura y pH, el material B posee mayor capacidad de repasivación que el material A y menor tendencia al crecimiento de las picaduras. Al aumentar la concentración de cloruros, el material A posee mayor capacidad de repasivación y menor tendencia al crecimiento de las picaduras que el material B, tal y como podemos ver en la figura 306 para la concentración de 6000 ppm. Semejante comportamiento se observa en las figuras 305 y 307 respecto al crecimiento del ataque en resquicio para el mismo valor de concentraciones de cloruros.

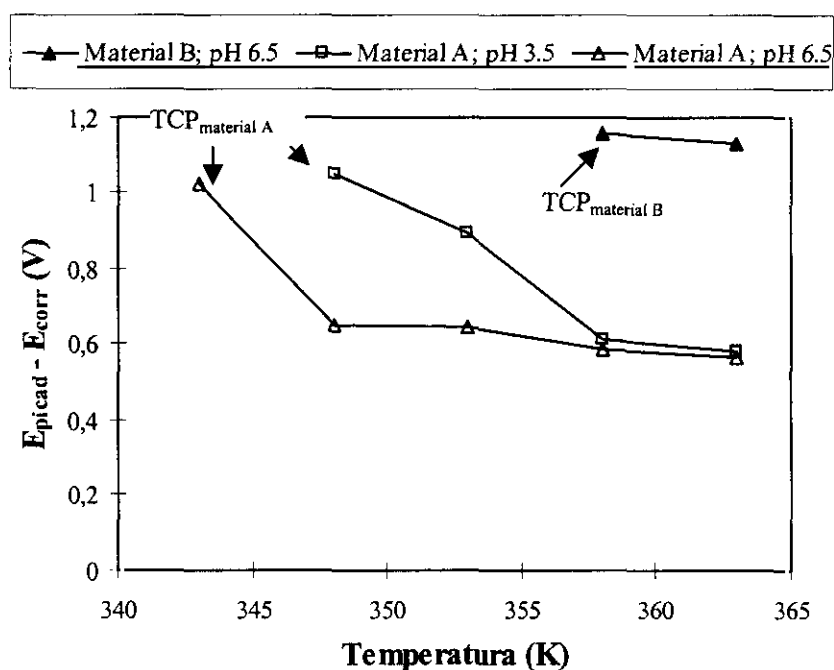


Figura 300. Comparación de la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros para corrosión por picadura.

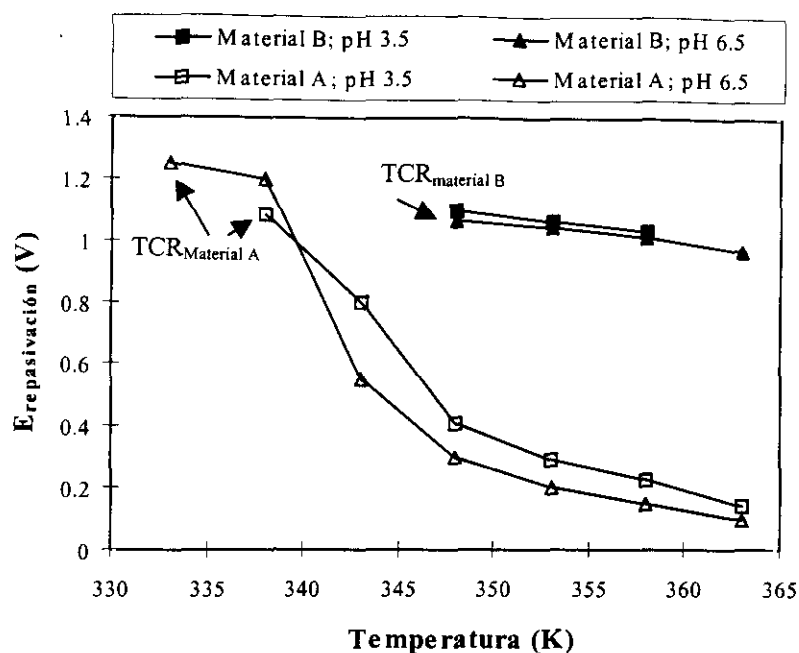


Figura 301. Comparación de la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros para corrosión en resquicio.

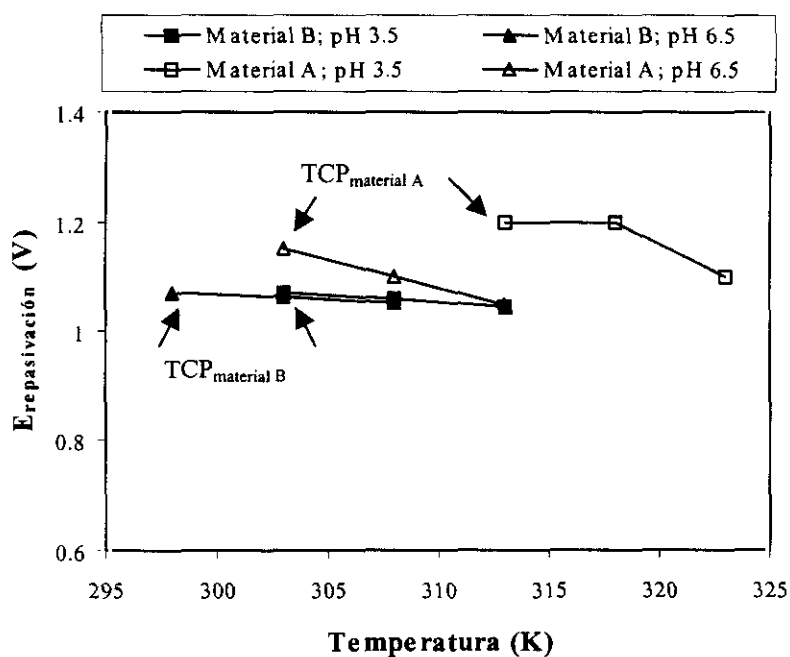


Figura 302. Comparación de la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros para corrosión por picadura.

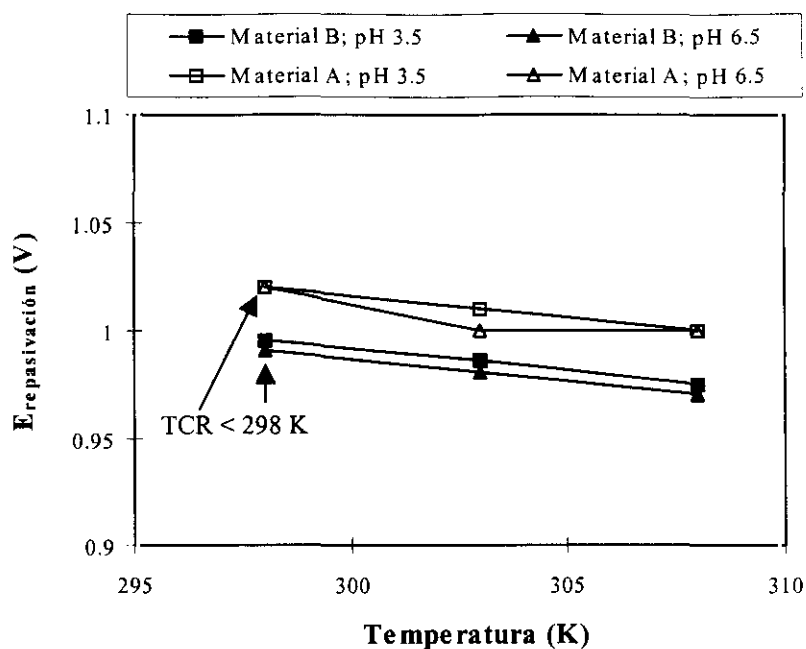


Figura 303. Comparación de la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros para corrosión en resquicio.

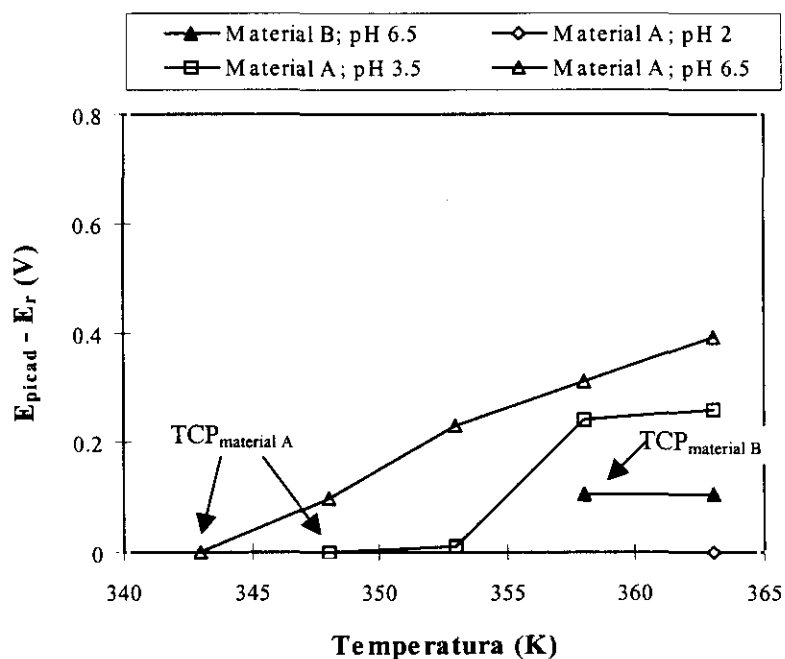


Figura 304. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros estudiados.

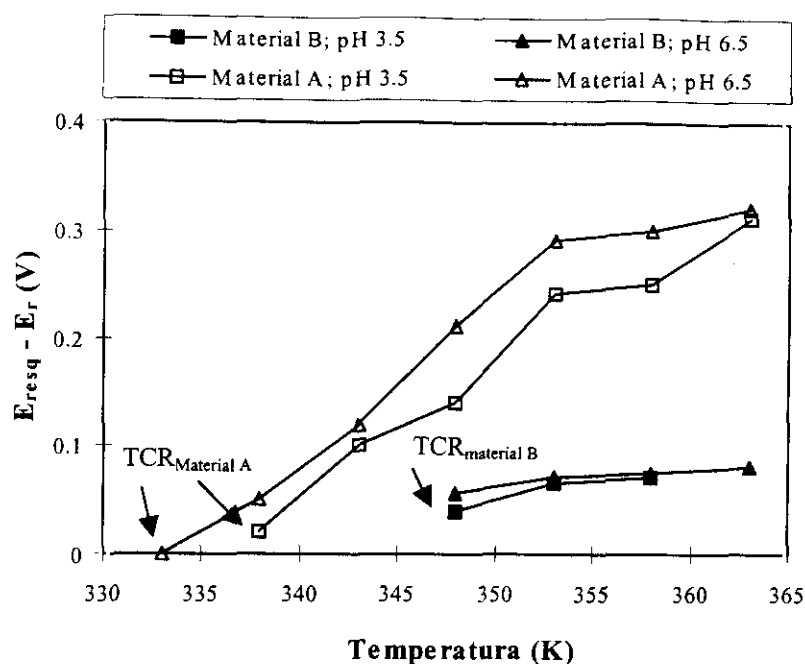


Figura 305. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros.

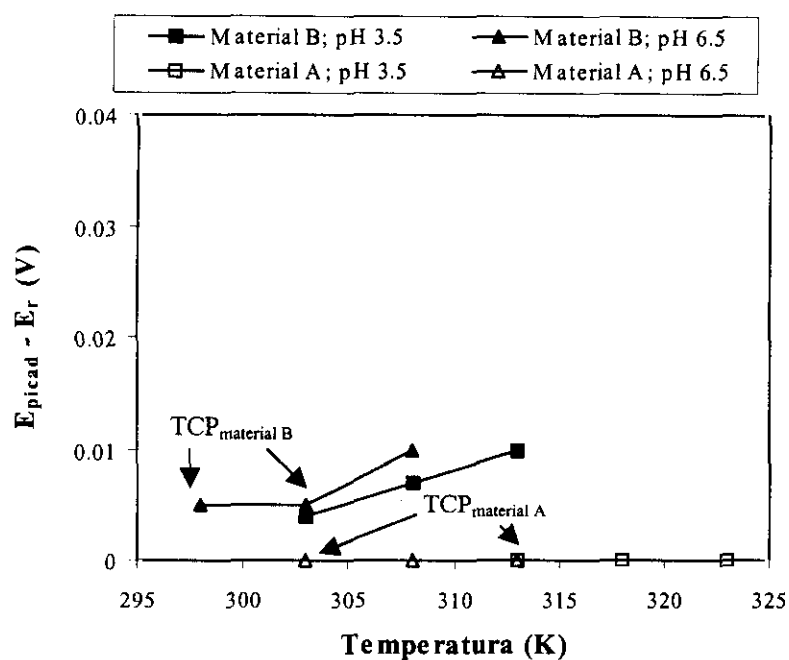


Figura 306. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros.

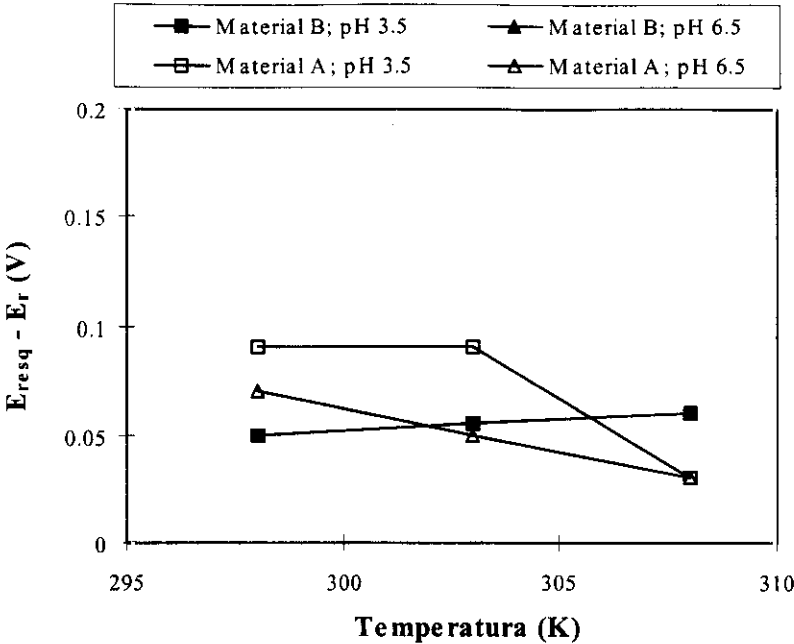


Figura 307. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros.

3.3.1.2 PICADURA y RESQUICIO

A) MATERIAL A

A.1) TEMPERATURAS CRITICAS

Al comparar la TCP con la TCR en el material A observamos que:

La TCP es superior a la TCR a todas las concentraciones de cloruros (200, 400, 600 y 6000 ppm) y pH ensayados (2, 3.5 y 6.5). El material A es más susceptible a sufrir corrosión por resquicio que corrosión por picadura en los diferentes medios de ensayo.

En las figuras 308-311 se muestra la variación de la TCP y de la TCR en función del pH para concentraciones constantes de cloruros de 200, 400, 600 y 6000 ppm, respectivamente. En general observamos como ambas temperaturas críticas para una concentración constante de cloruros disminuyen al aumentar el pH. Las mayores variaciones que se observan entre la TCP y la TCR son de 10 K a 200, 400 y 600 ppm de cloruros a pH 3.5 y 6.5 y mayores de 15 K a 6000 ppm a pH 3.5.

La variación de la TCP y la TCR en función de la concentración de cloruros a pH constante (2, 3.5 y 6.5) se muestra en las figuras 312-314. Las mayores variaciones entre la TCP y la TCR que se producen son de 10 K a pH 2 y de 15 K a pH 3.5 ambas para concentraciones de cloruro de 6000 ppm como se observa en la figura 312 y 313, respectivamente.

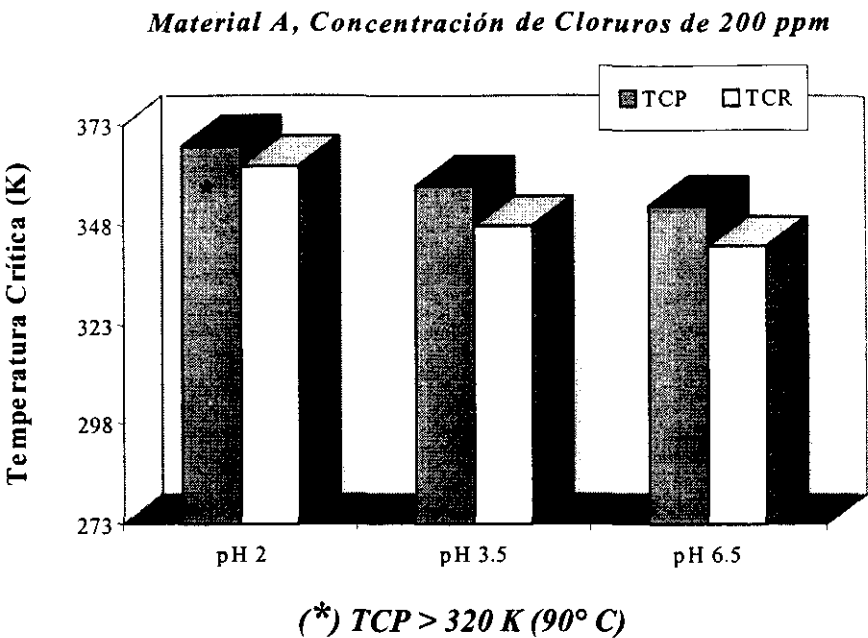


Figura 308. Variación de la TCP y de la TCR en función del pH a 200 ppm de cloruros para el material A.

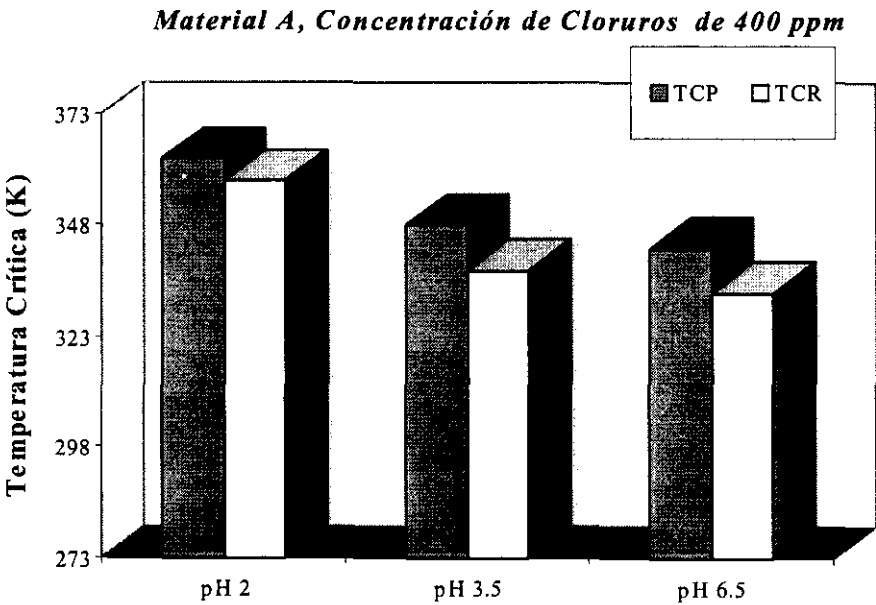


Figura 309. Variación de la TCP y de la TCR en función del pH a 400 ppm de cloruros para el material A.

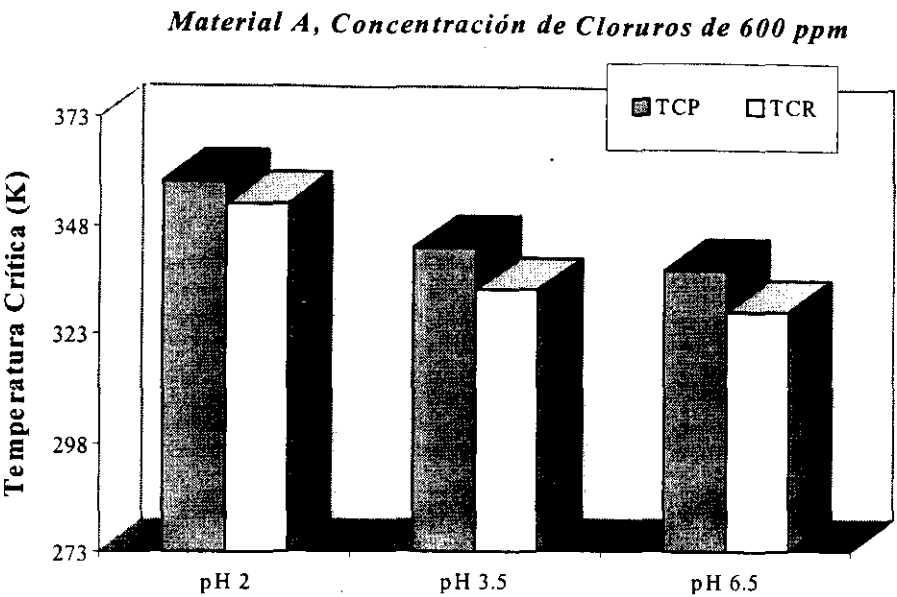


Figura 310. Variación de la TCP y de la TCR en función del pH a 600 ppm de cloruros para el material A.

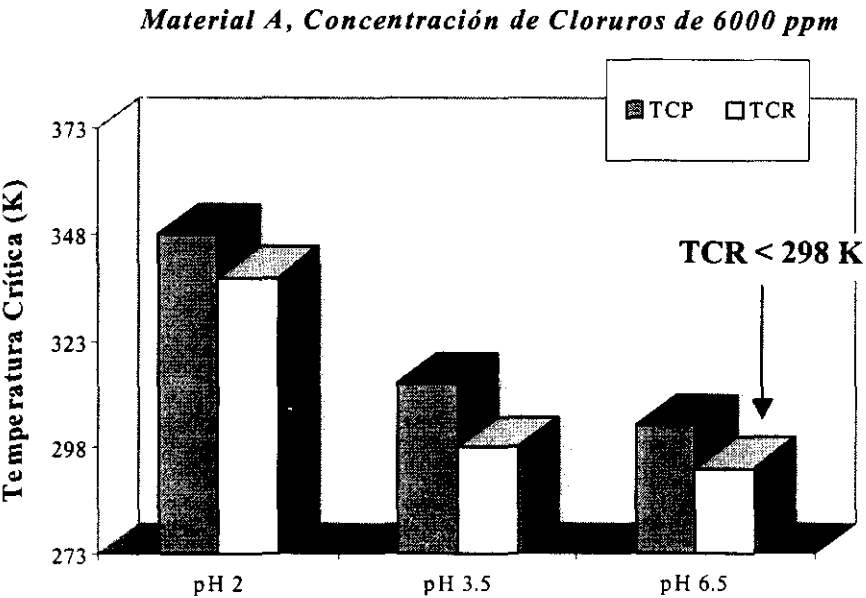
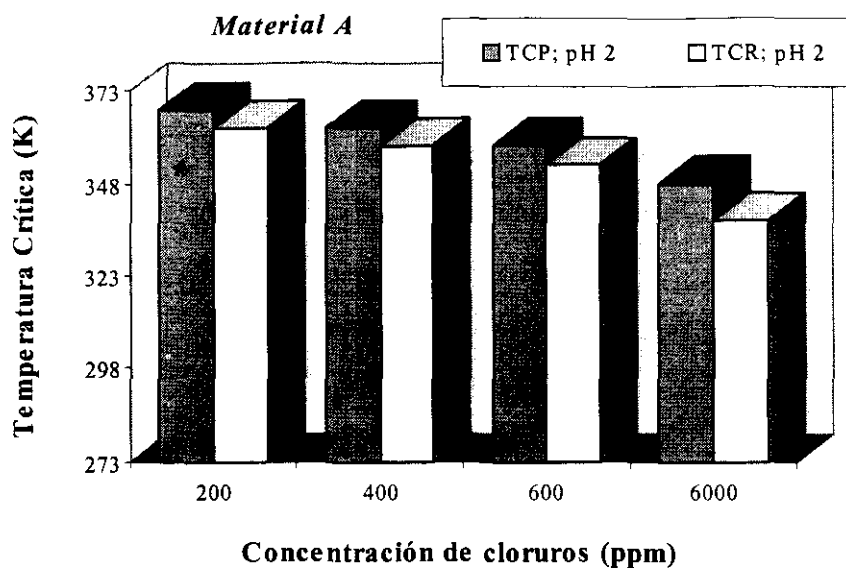


Figura 311. Variación de la TCP y de la TCR en función del pH a 6000 ppm de cloruros para el material A.



(*) $TCP > 320\text{ K } (90^\circ\text{C})$

Figura 312. Variación de la TCP y de la TCR en función de la concentración de cloruros a pH 2 para el material A.

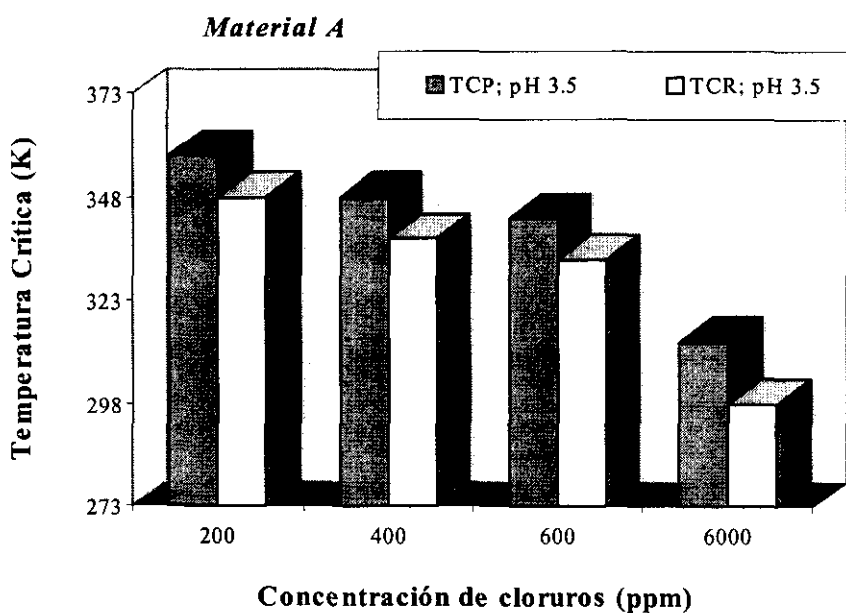


Figura 313. Variación de la TCP y de la TCR en función de la concentración de cloruros a pH 3.5 para el material A.

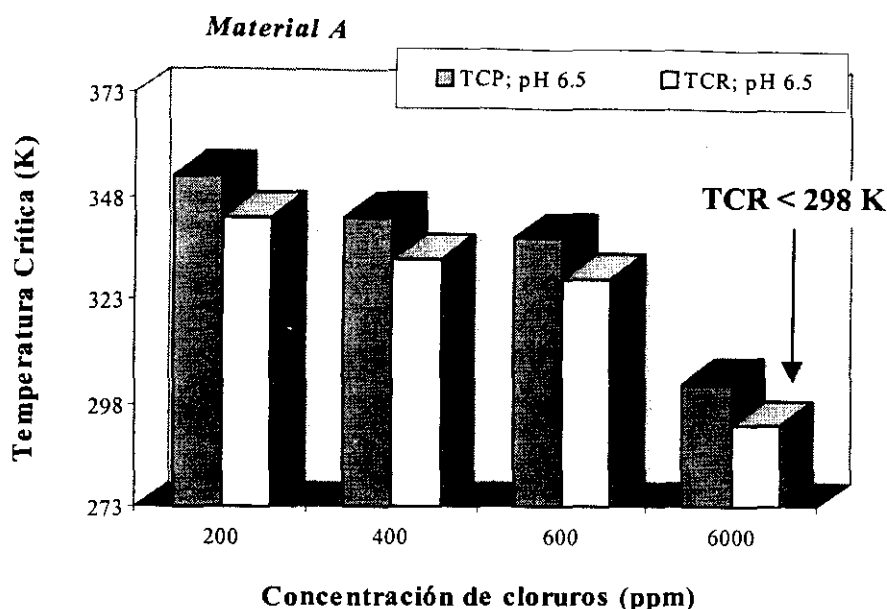


Figura 314. Variación de la TCP y de la TCR en función de la concentración de cloruros a pH 6.5 para el material A.

A.2) POTENCIALES CRÍTICOS

La variación tanto del potencial de picadura como del potencial de resquicio en función de la temperatura a los diferentes pH a 200 y 600 ppm de cloruros se muestra en las figuras 315 y 316, respectivamente. En ambos casos se observa como los potenciales de picadura para una misma temperatura y pH son superiores a los correspondientes potenciales de resquicio en las mismas condiciones, al igual que ocurre para el resto de concentraciones ensayadas (400 y 6000 ppm). El material A tiene mayor resistencia a la corrosión por picadura que a la corrosión por resquicio en igualdad de condiciones, siempre que este presente en el material un elemento formador de resquicio o haya en el material resquicios debido a su diseño (solapes, uniones soldadas...).

En las figuras 317 y 318 se puede observar, a modo de ejemplo, como el potencial de repasivación en corrosión por picadura es superior al potencial de repasivación en corrosión por resquicio, para concentraciones de 200 y 600 ppm de cloruros.

Puede decirse que en general la capacidad de repasivación del material A es mayor cuando el ataque localizado se produce por picadura que cuando se origina por resquicio para las mismas condiciones de temperatura y pH, como se puede observar en las figuras 319 y 320, donde se representan la variación de las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura y el pH a 200 y 600 ppm de cloruros respectivamente.

Este comportamiento es lógico, ya que el ataque por resquicio es más agresivo que el ataque por picadura y en caso de producirse ambos el ataque por resquicio se produce primero.

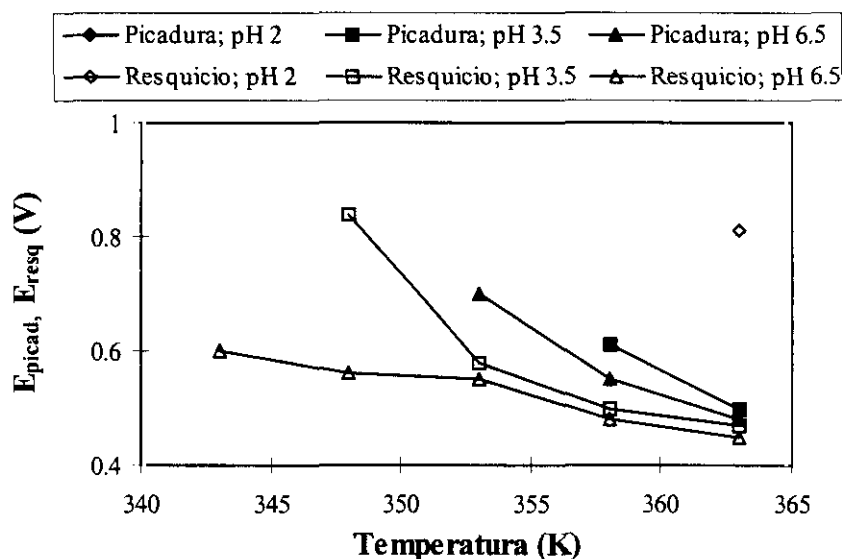


Figura 315. Variación del potencial de picadura y variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros para el material A.

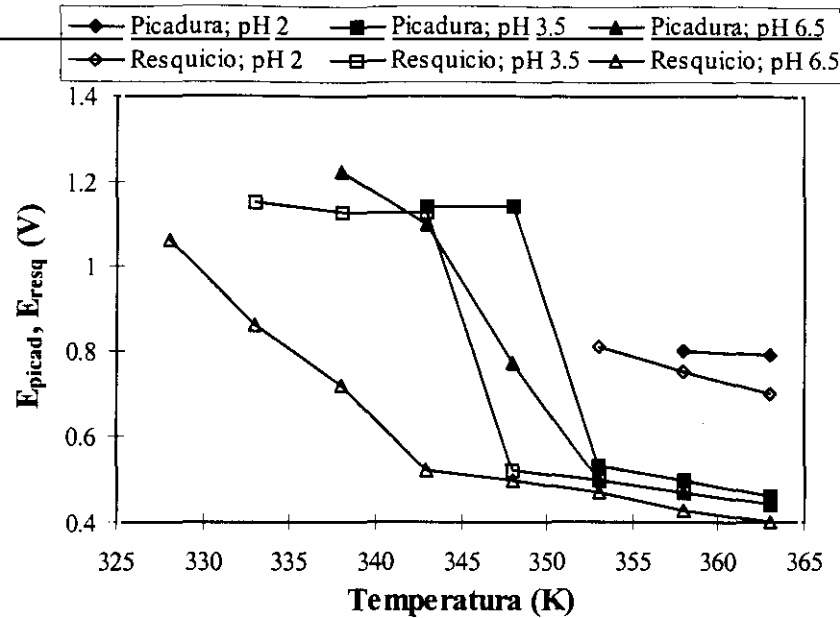


Figura 316. Variación del potencial de picadura y variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros para el material A.

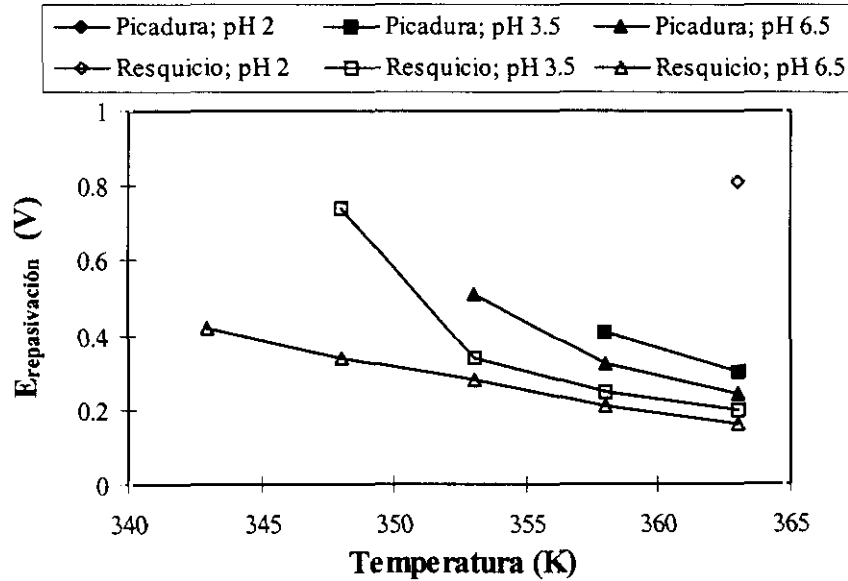


Figura 317. Variación del potencial de repasivación (picadura) y variación del potencial de repasivación (resquicio) en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros para el material A.

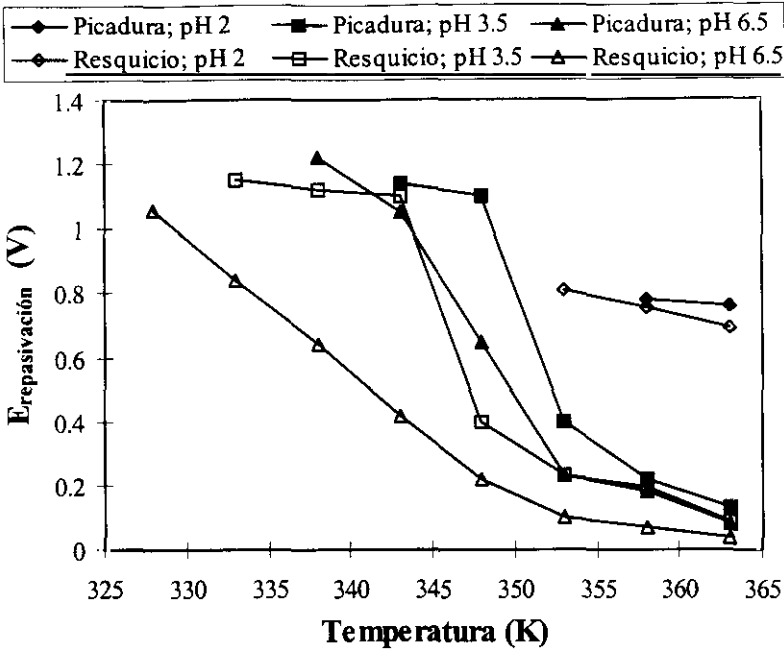


Figura 318. Variación del potencial de repasivación (picadura) y variación del potencial de repasivación (resquicio) en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros para el material A.

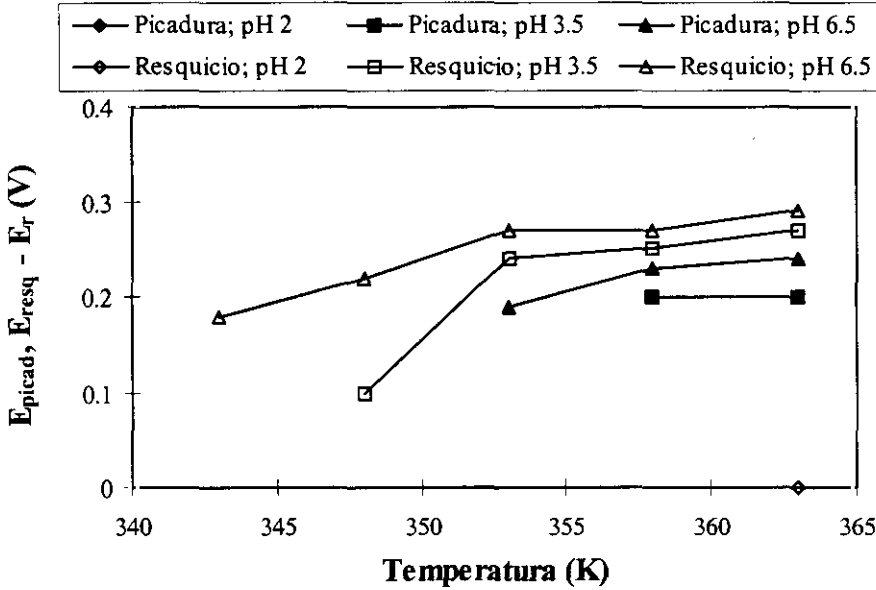


Figura 319. Variación de las diferencias $E_{picad} - E_r$ y $E_{resq} - E_r$ en función de la temperatura a 200 ppm de cloruros para el material A.

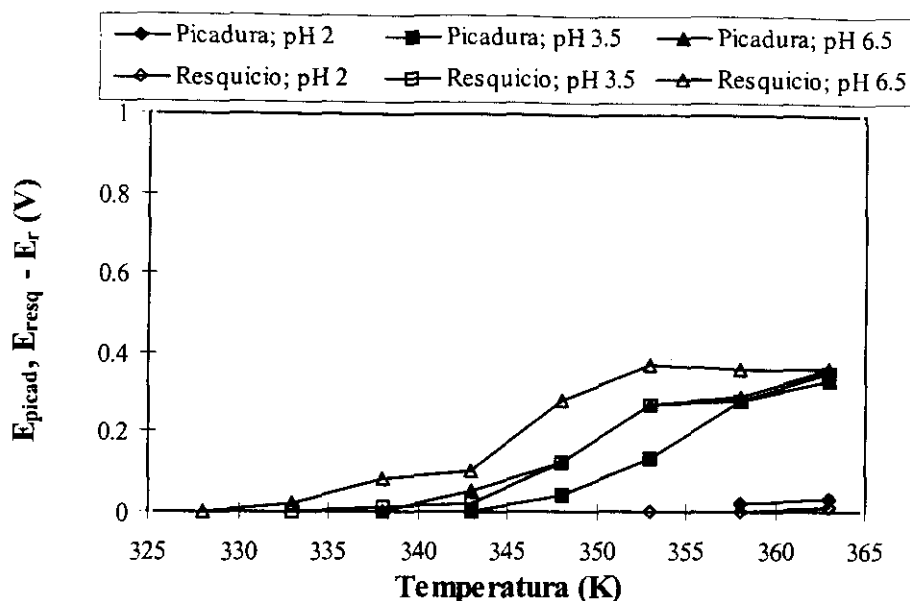


Figura 320. Variación de las diferencias $E_{\text{picad}} - E_r$ y $E_{\text{resq}} - E_r$ en función de la temperatura a 600 ppm de cloruros para el material A.

B) MATERIAL B

B.1) TEMPERATURAS CRITICAS

Al comparar la TCP y la TCR en el material B en los diferentes medios de ensayo encontramos que:

En general la TCP es superior a la TCR. El material B es más susceptible de sufrir corrosión por resquicio que corrosión por picadura, al igual que hemos visto anteriormente en el material A.

En las figuras 321-324 se muestra la variación de la TCP y la variación de la TCR en función del pH a concentraciones de cloruro constantes (200, 400, 600 y 6000 ppm). A pH 2 tanto la TCP como la TCR son superiores a 320 K para todas las concentraciones de cloruro ensayadas. Las mayores variaciones de la TCP respecto a la TCR que se observan son de 10 K a pH 3.5 y 6.5 a 600 ppm de cloruros y a pH 6.5 a 400 ppm y mayores de 15 K a pH 3.5 y 400 ppm de cloruros.

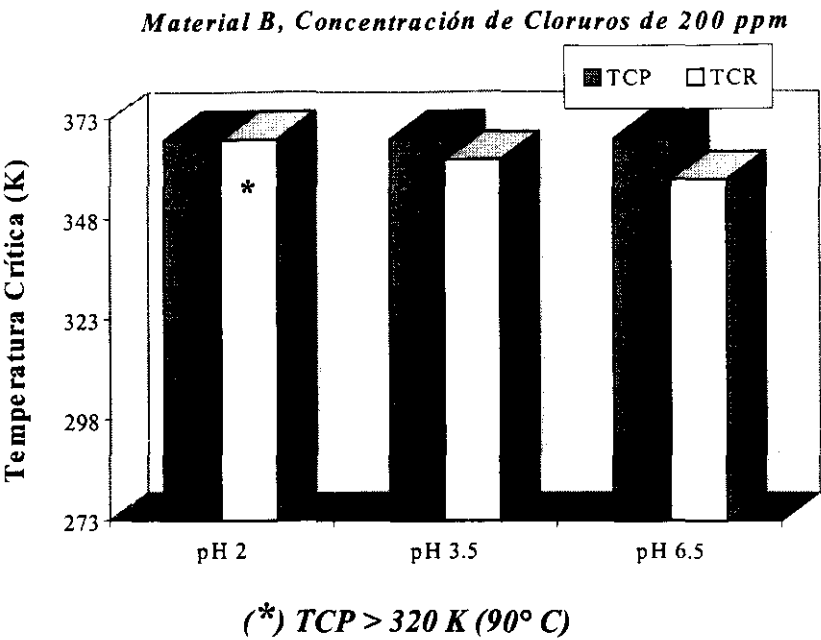


Figura 321. Variación de la TCP y de la TCR en función del pH a 200 ppm de cloruros para el material B.

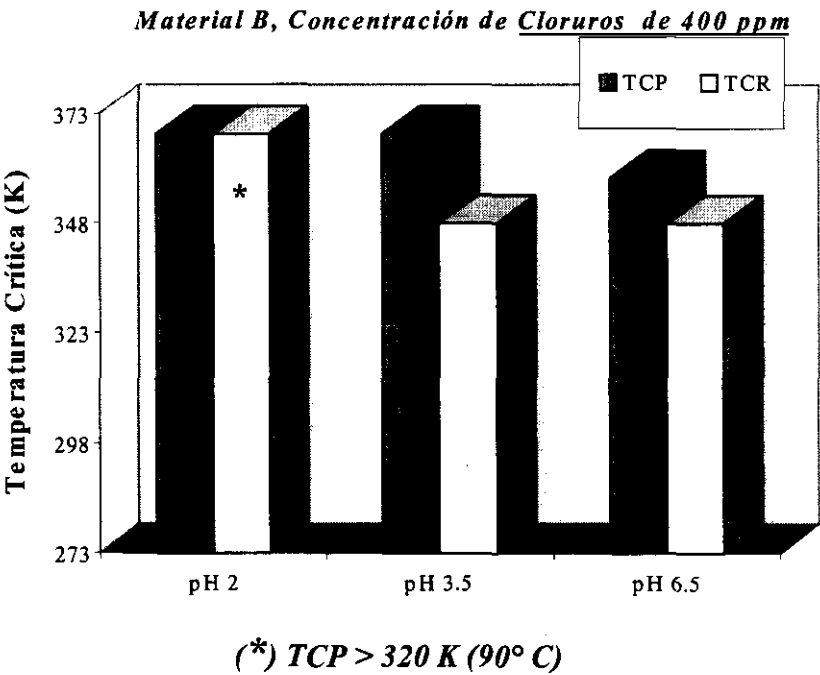


Figura 322. Variación de la TCP y de la TCR en función del pH a 400 ppm de cloruros para el material B.

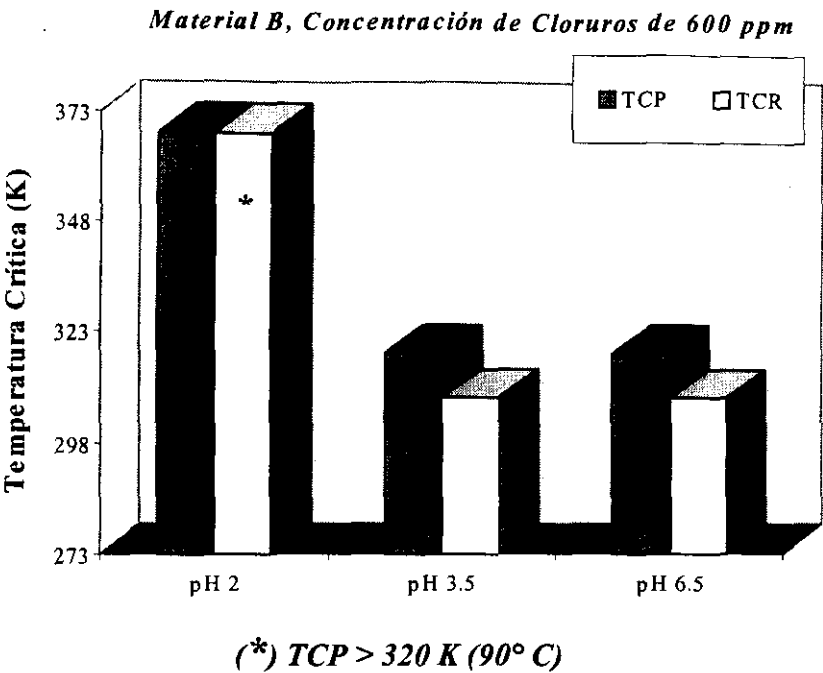


Figura 323. Variación de la TCP y de la TCR en función del pH a 600 ppm de cloruros para el material B.

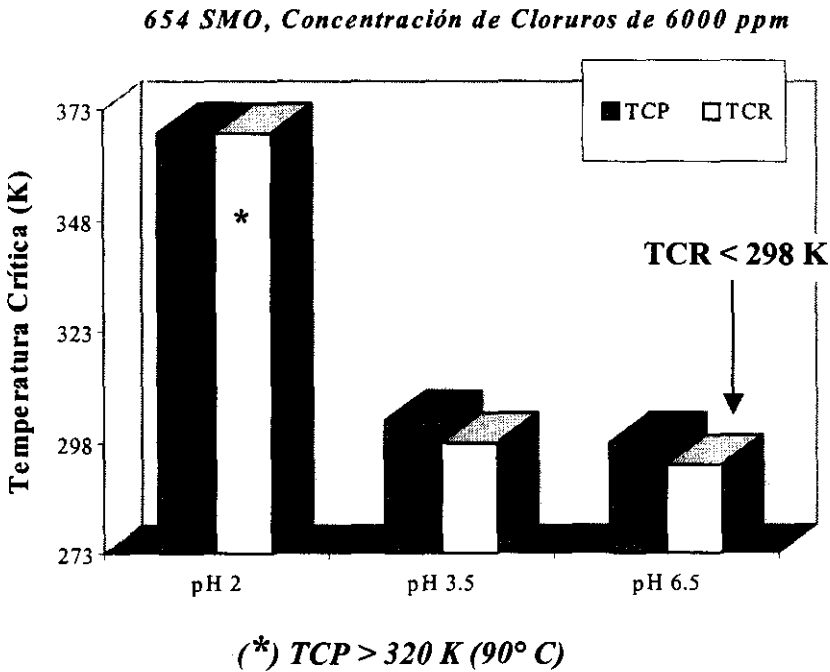


Figura 324. Variación de la TCP y de la TCR en función del pH a 6000 ppm de cloruros para el material B.

La variación de la TCP y de la TCR en función de la concentración de cloruro a pH constante (2, 3.5 y 6.5) se muestra en las figuras 325-327, respectivamente. A pH 2 el material es resistente tanto a picadura como a resquicio a todas las concentraciones de cloruro ensayadas, tal y como se puede ver en la figura 325. Las TCP y las TCR son superiores a 320 K, como ya se ha comentado anteriormente.

A pH 3.5 la diferencia entre la TCP y la TCR es mayor de 15 K a 400 ppm, de 10 K a 600 ppm y de 5 K a 6000 ppm de cloruros. Al pasar de 400 a 600 ppm de cloruros se observa una gran variación tanto en la TCP (45 K) como en la TCR (40 K), como puede verse en la figura 326.

A pH 6.5, al igual que a pH 3.5, las mayores diferencias entre la TCP y la TCR se producen a 400 y 600 ppm de cloruros, siendo en ambos casos de 10 K. Tanto la TCP como la TCR varían en 40 K al pasar de 400 a 600 ppm de cloruros, figura 327.

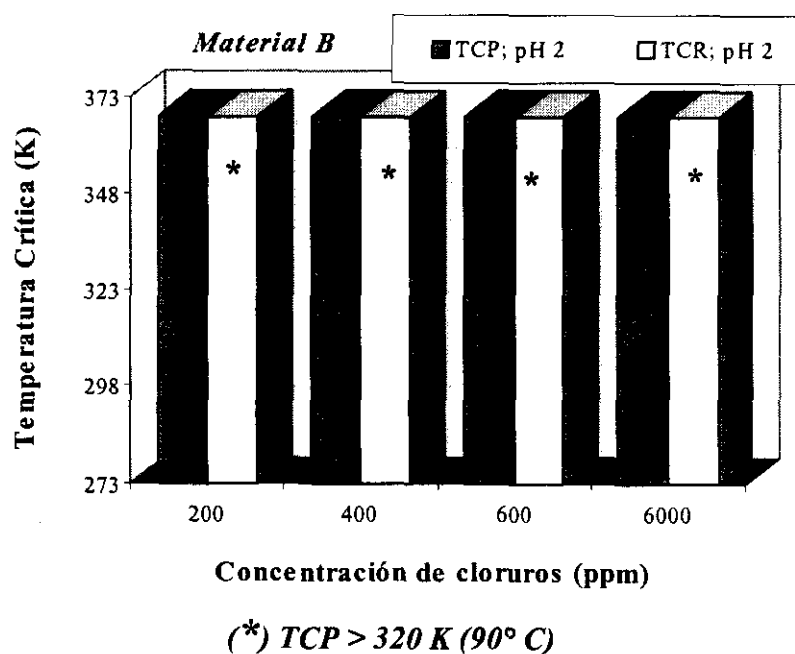
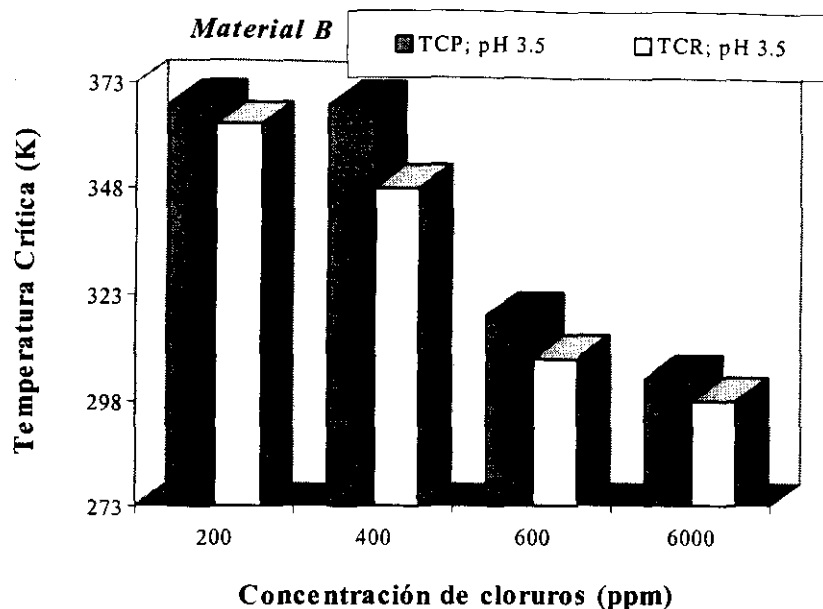
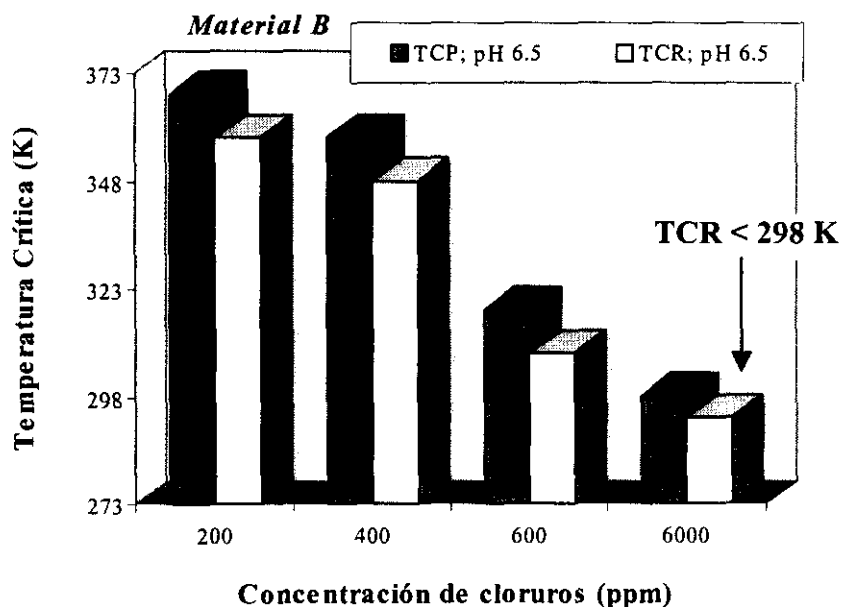


Figura 325. Variación de la TCP y de la TCR en función de la concentración de cloruros a pH 2 para el material B.



(*) $TCP > 320\text{ K } (90^\circ\text{C})$

Figura 326. Variación de la TCP y de la TCR en función de la concentración de cloruros a pH 3.5 para el material B.



(*) $TCP > 320\text{ K } (90^\circ\text{C})$

Figura 327. Variación de la TCP y de la TCR en función de la concentración de cloruros a pH 6.5 para el material B.

B.2) POTENCIALES CRÍTICOS

En las figuras 328 y 329 se muestra tanto la variación del potencial de picadura como la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a diferentes pH para 400 y 6000 ppm de cloruros, respectivamente. En ambas figuras se observa como el potencial de picadura es superior al potencial de resquicio para una temperatura y un valor de pH constante. En general a todas las concentraciones de cloruro ensayadas el material B posee mayores potenciales de picadura que de resquicio.

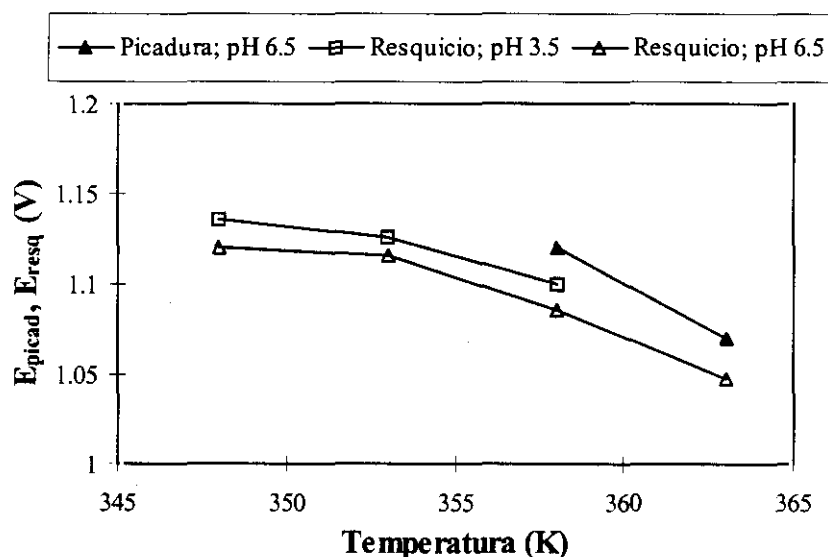


Figura 328. Variación del potencial de picadura y variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros para el material B.

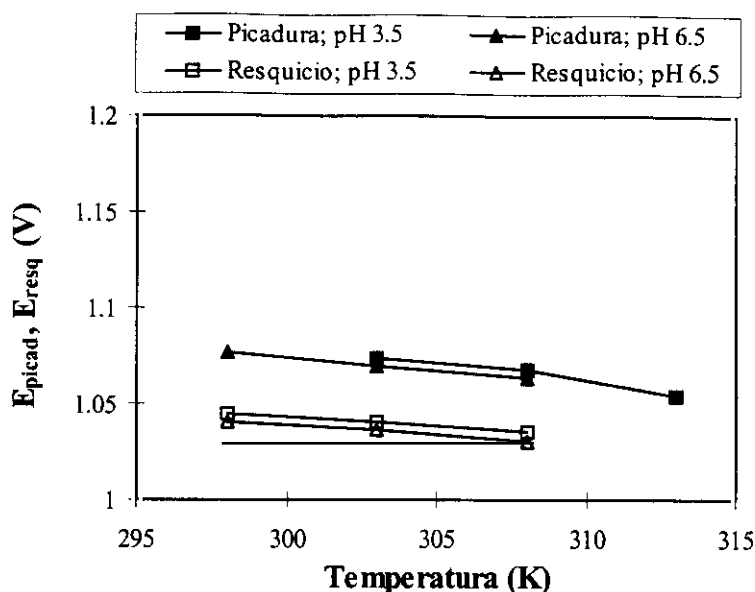


Figura 329. Variación del potencial de picadura y variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros para el material B.

La variación del potencial de repasivación (en picadura) y del potencial de repasivación (en resquicio) en función de la temperatura a 400 y 6000 ppm de cloruros se muestra en las figuras 330 y 331. Tanto a estas concentraciones como al resto (200 y 600 ppm de cloruros) el potencial de repasivación para corrosión por picadura es superior al potencial de repasivación para corrosión por resquicio, para un valor de temperatura y pH constante.

Al igual que ocurre con el material A, el material B es más susceptible a la corrosión por resquicio que a la corrosión por picadura. La capacidad de repasivación del material es superior en corrosión por picadura que en resquicio y la tendencia a la formación y crecimiento de las picaduras es menor que la tendencia a producirse ataque por resquicio, como podemos ver en las figuras 332 y 333 donde las diferencias entre $E_{\text{resq}} - E_r$ son mayores que las diferencias entre $E_{\text{picad}} - E_r$.

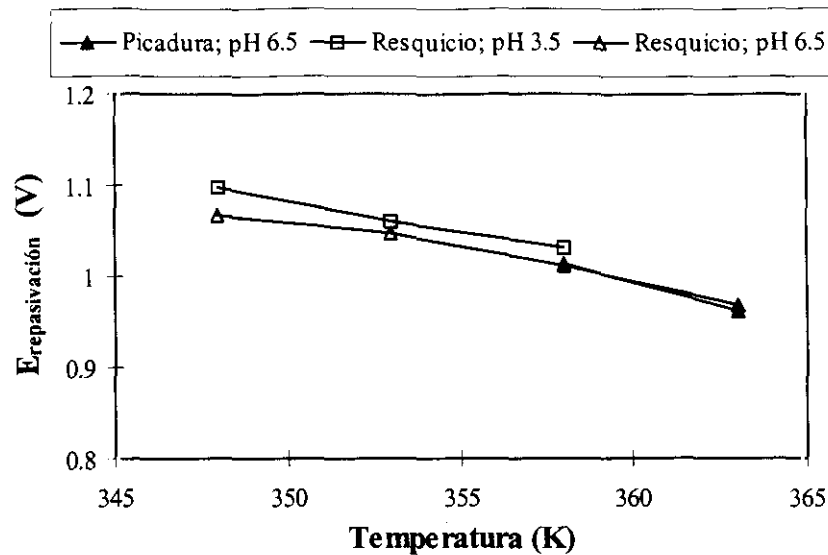


Figura 330. Variación del potencial de repasivación (picadura) y variación del potencial de repasivación (resquicio) en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros para el material B.

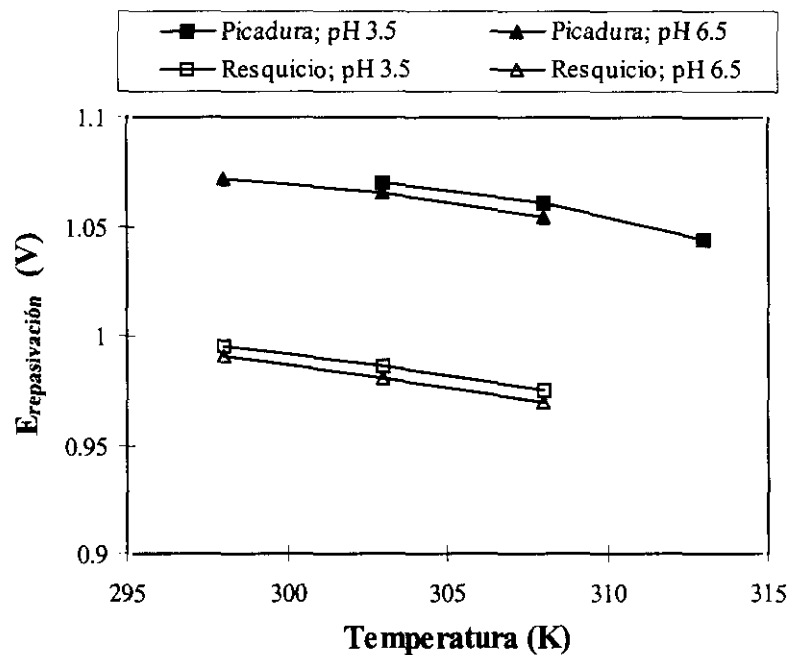


Figura 331. Variación del potencial de repasivación (picadura) y variación del potencial de repasivación (resquicio) en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros para el material B.

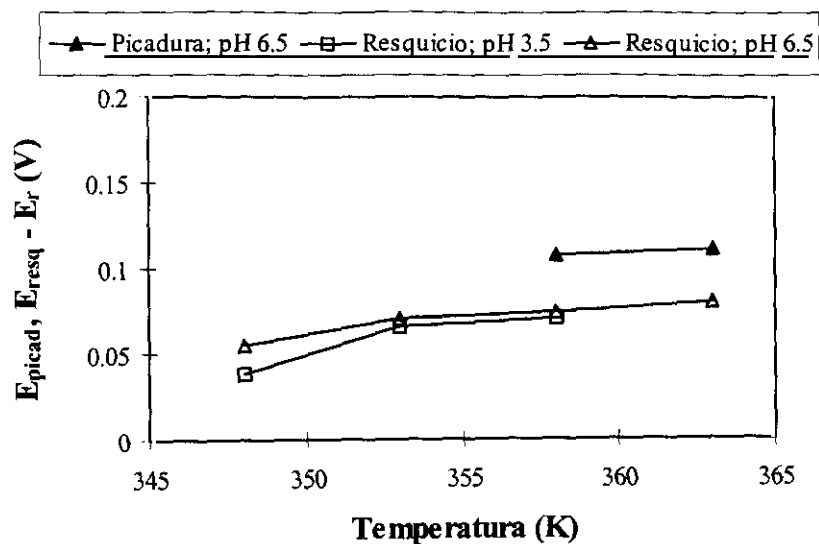


Figura 332. Variación de las diferencias $E_{\text{picad}} - E_r$ y $E_{\text{resq}} - E_r$ en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros para el material B.

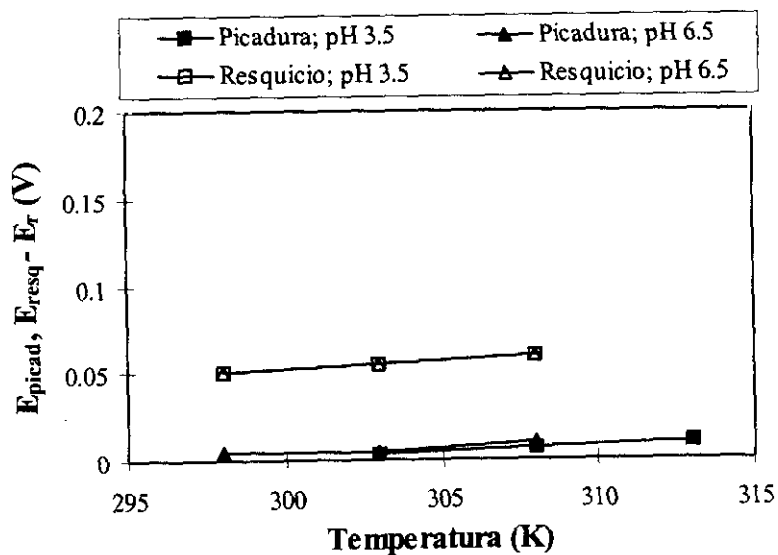


Figura 333. Variación de las diferencias $E_{\text{picad}} - E_r$ y $E_{\text{resq}} - E_r$ en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros para el material B.

3.3.2 DISOLUCIONES MEZCLAS DE CLORURO-FLUORURO

3.3.2.1 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN LOCALIZADA

A) ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

A.1) POTENCIAL DE PICADURA Y POTENCIAL DE RESQUICIO

En general, al comparar los potenciales, tanto de picadura como de resquicio, de los materiales A y B en medios que contienen concentraciones de cloruros y fluoruros en la misma proporción (200, 400, 600 y 6000 ppm de cada ion agresivo) a diferentes pH se observa que en el material B los potenciales de picadura y resquicio son ligeramente superiores a los del material A para un valor de temperatura y pH constante.

En las figuras 334 y 336, donde se representa la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a los tres pH de ensayo y para concentraciones de iones agresivos de 400 ppm de cloruros-400 ppm de fluoruros y 6000 ppm de cloruros-6000 ppm de fluoruros respectivamente, puede verse como ambos materiales muestran variaciones similares del potencial de picadura con la temperatura y el pH, siendo el potencial de picadura del material B ligeramente superior al del material A.

A 6000 ppm de cloruros-6000 ppm de fluoruros y pH 6.5 tanto el material A como el material B sufren corrosión generalizada, por lo que no se obtienen los potenciales de picadura y de resquicio en estas condiciones.

La variación del potencial de resquicio en función de la temperatura y del pH para los dos aceros inoxidables estudiados se compara en las figuras 335 y 337 para concentraciones iguales de cloruros y fluoruros de 400 y 6000 ppm respectivamente. Tanto para estas concentraciones como para el resto de las ensayadas, el material B tiene potenciales de resquicio ligeramente superiores a los del material A.

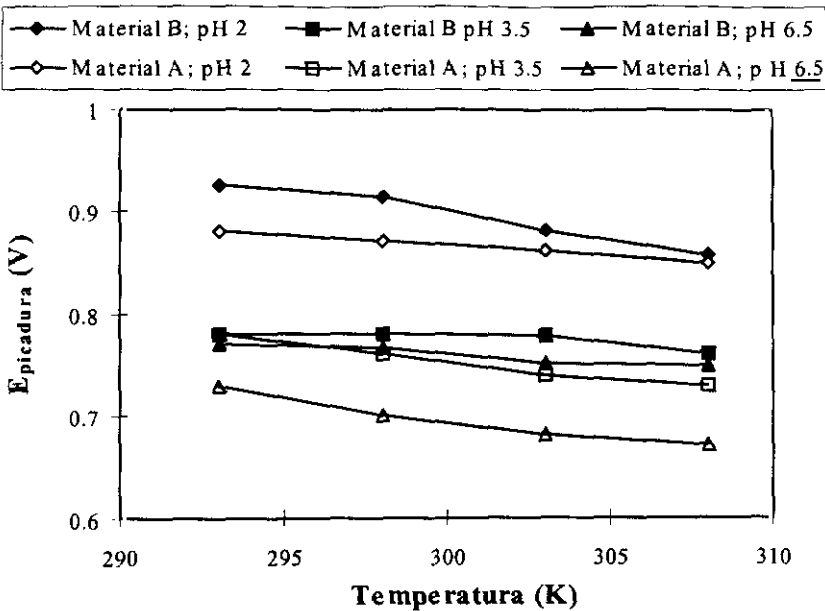


Figura 334. Comparación de la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros.

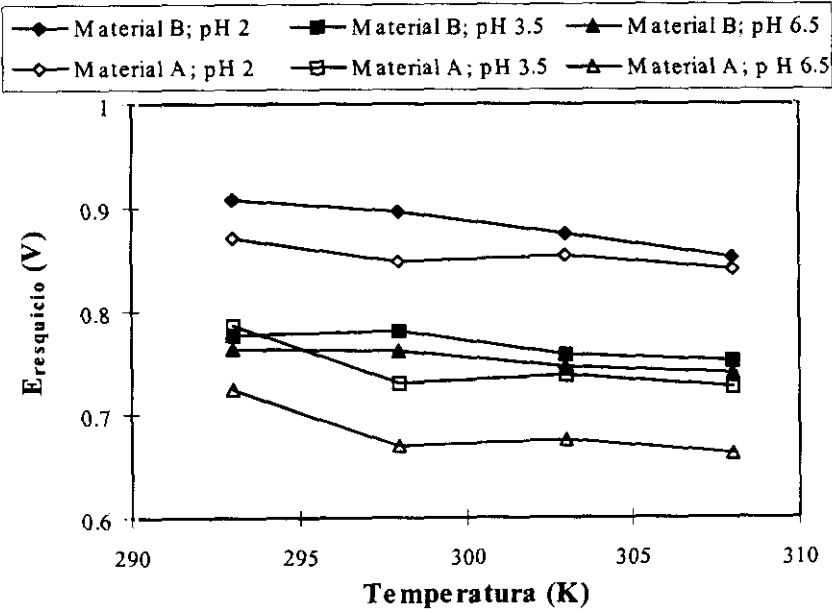


Figura 335. Comparación de la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros.

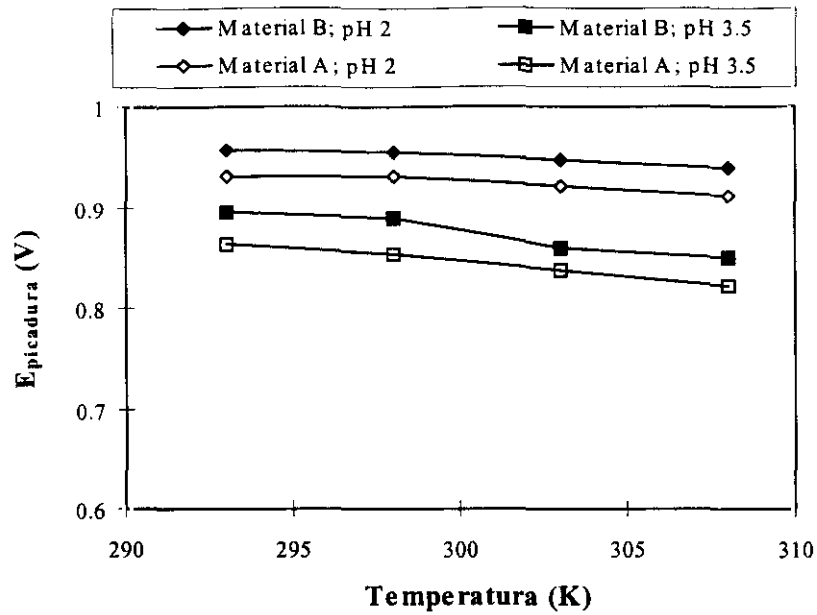


Figura 336. Comparación de la variación del potencial de picadura en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros.

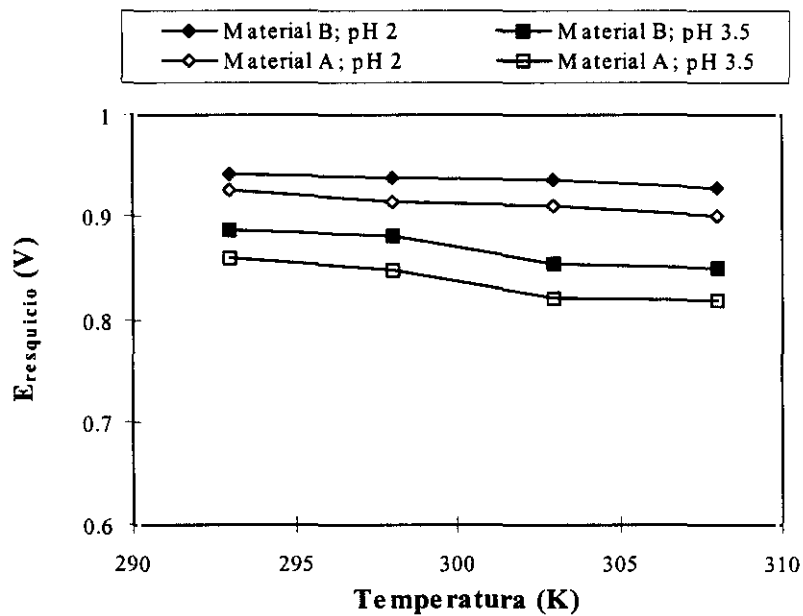


Figura 337. Comparación de la variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros.

A.2) POTENCIAL DE REPASIVACIÓN

Al comparar los potenciales de repasivación de los dos materiales estudiados en las diferentes mezclas de cloruros-fluoruros ensayadas observamos como, a pH 2 y 3.5, el material B posee potenciales de repasivación superiores al material A para un mismo valor de temperatura, mientras que a pH 6.5 es el material A el que posee mayores potenciales de repasivación.

En las figuras 338 y 339 se muestra la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a los tres pH ensayados a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para los ensayos de corrosión por picadura y corrosión en resquicio, respectivamente. Se puede comprobar que los potenciales de repasivación de ambos materiales muestran una variación similar con la temperatura y el pH.

A 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros el potencial de repasivación del material B es ligeramente superior al del material A, tanto en corrosión por picadura como en corrosión en resquicio, tal como podemos ver en las figuras 340 y 341.

En las figuras 342 y 344 se representan las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400ppm de cloruros-400 ppm de fluoruros y 6000 ppm de cloruros-6000 ppm de fluoruros respectivamente. Se observa como la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación es muy pequeña en ambos materiales, lo cual significa que el material tiene gran capacidad para repasivarse cuando se produce la rotura local de la película pasiva. En la figura 342 se observa como las diferencias para el material B a pH 6.5 son ligeramente superiores al resto. En las figuras 343 y 345 se observa un comportamiento análogo de la capacidad de repasivación en corrosión en resquicio al que se acaba de comentar para la corrosión por picadura.

En general la resistencia a la corrosión localizada tanto del material B como del A es muy semejante en estos medios, siendo tanto la TCP como la TCR, en ambos materiales, inferior a 293 K. A las temperaturas de ensayo utilizadas (293, 298, 303 y 308 K) ambos materiales muestran un comportamiento razonablemente bueno a pesar de sufrir corrosión localizada. Los potenciales de picadura y repasivación son elevados y se encuentran muy cercanos por lo que cuando se producen picaduras ambos materiales tienen gran capacidad para repasivarlas. De manera semejante ocurre cuando el tipo de corrosión localizada que se produce es corrosión en resquicio.

La presencia de iones fluoruro disminuye el valor de la TCP y de la TCR en ambos materiales respecto a las obtenidas en los ensayos con disoluciones de cloruros.

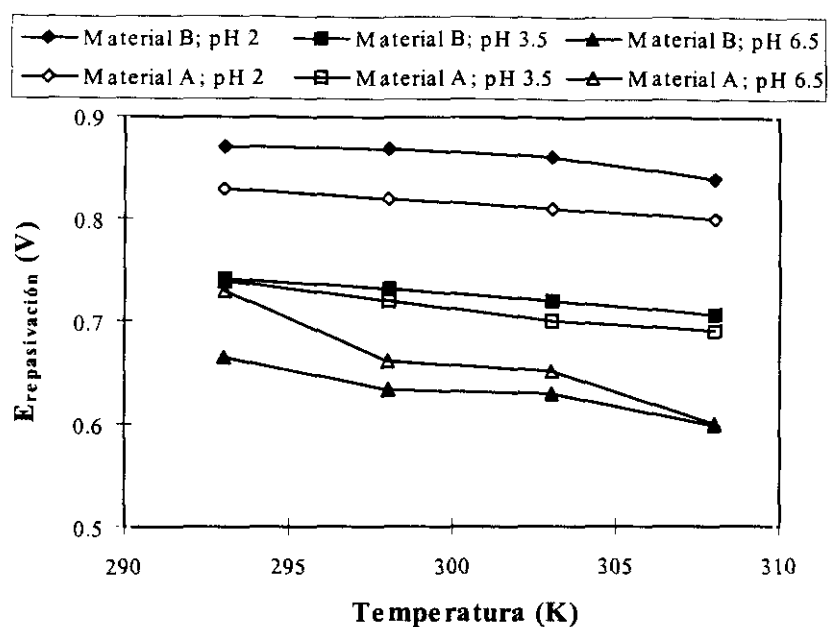


Figura 338. Comparación de la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para corrosión por picadura.

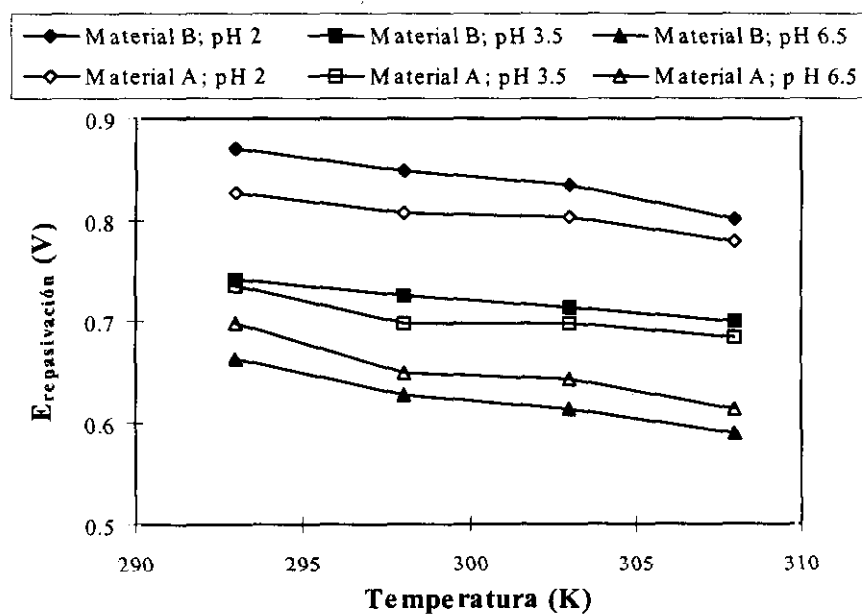


Figura 339. Comparación de la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para corrosión en resquicio.

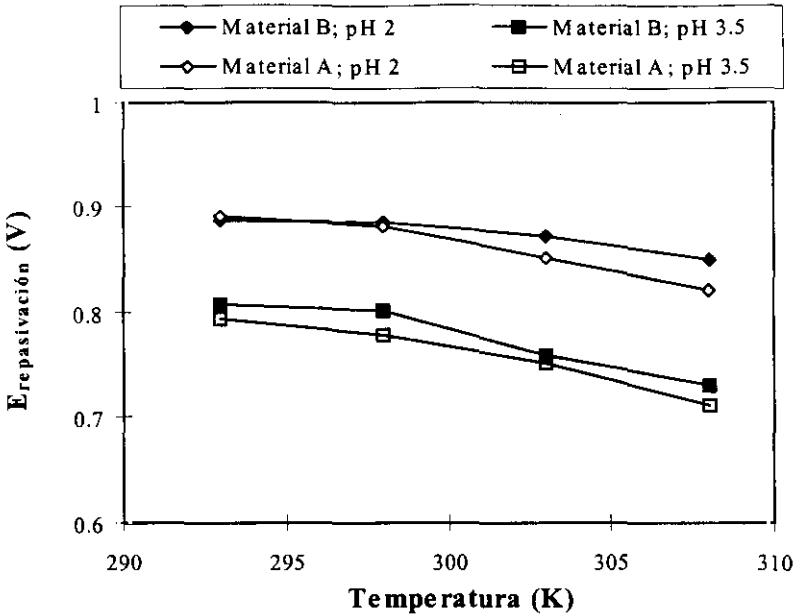


Figura 340. Comparación de la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para corrosión por picadura.

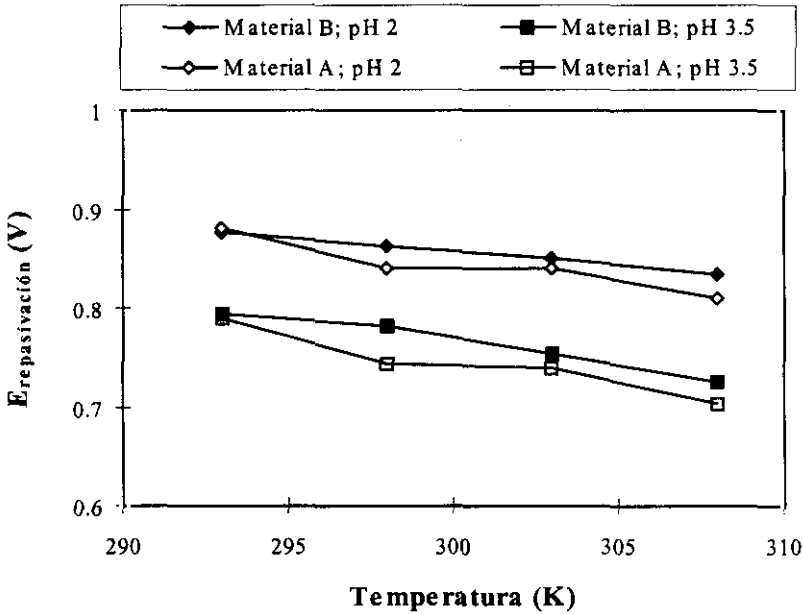


Figura 341. Comparación de la variación del potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para corrosión en resquicio.

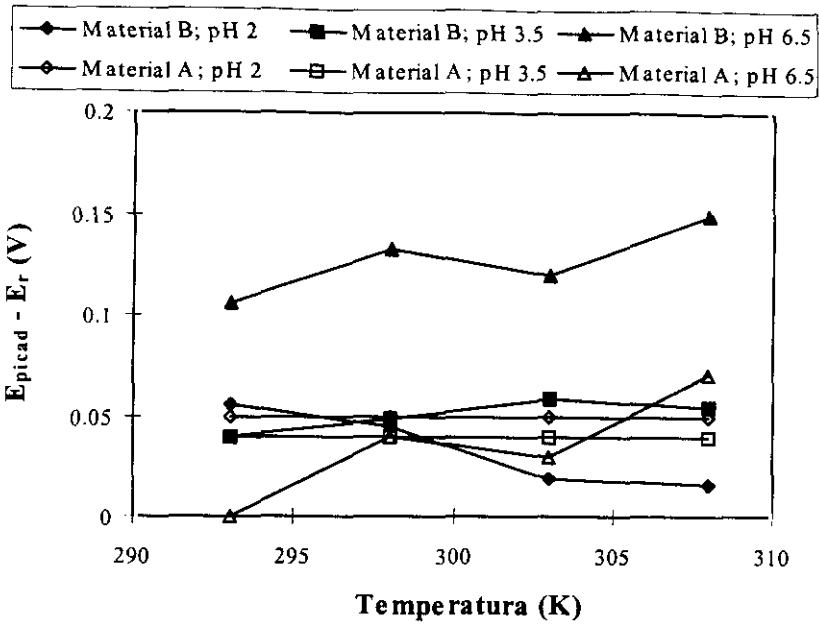


Figura 342. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros.

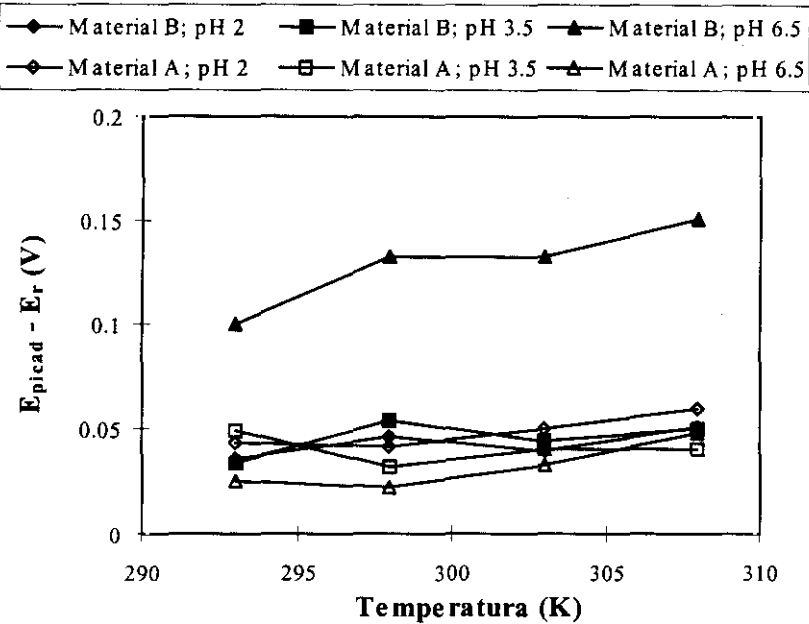


Figura 343. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros.

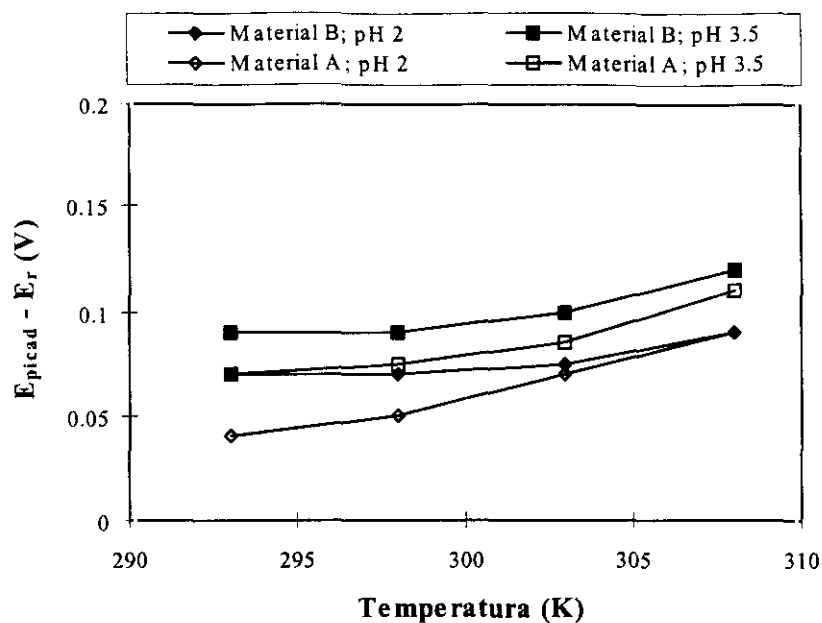


Figura 344. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros.

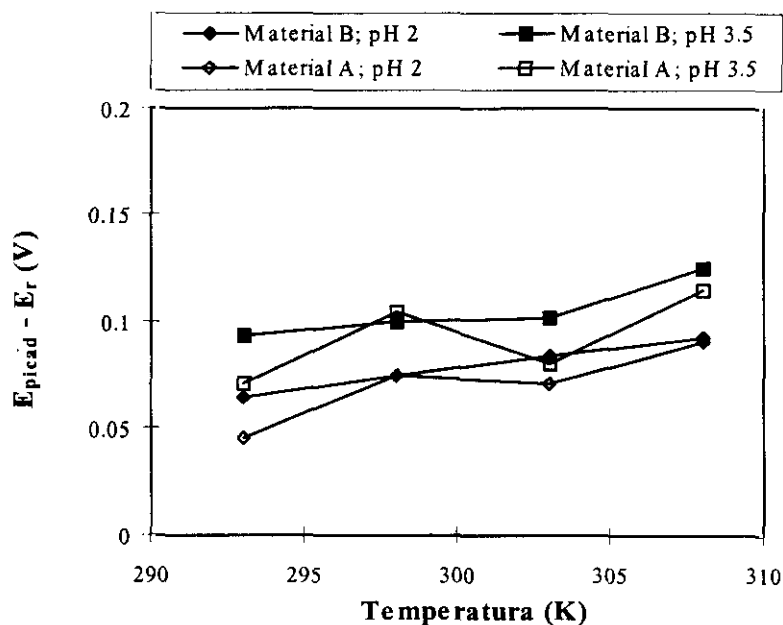


Figura 345. Comparación de la variación de la diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros.

3.3.2.2 PICADURA y RESQUICIO

A) ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

A.1) MATERIAL A

Tanto la variación del potencial de picadura como del potencial de resquicio con la temperatura y el pH para el material A a 400 ppm de cloruros-400 ppm de fluoruros y 6000 ppm de cloruros-6000 ppm de fluoruros se muestran en las figuras 346 y 347, respectivamente. En general se observa que para un mismo valor de temperatura y pH los potenciales de picadura son ligeramente superiores a los de resquicio.

Los potenciales de repasivación se comportan de forma semejante en picadura y en resquicio como se muestra en las figuras 348 y 349.

Como ya se sabe a todas las disoluciones de mezclas cloruros-fluoruros ensayadas tanto la TCP como la TCR se encuentran por debajo de 293 K (20°C). El material a las temperaturas ensayadas (293, 298, 303 y 308 K), tanto en picadura como en resquicio a pesar de sufrir corrosión localizada muestra un buen comportamiento ya que posee potenciales críticos relativamente altos y su capacidad de repasivación es muy alta. La tendencia a la nucleación tanto de picaduras como de ataque por resquicio es muy pequeña, ya que la diferencia entre los potenciales críticos y el potencial de corrosión es elevada (entre 1.1 y 0.75 V). La tendencia al crecimiento de las picaduras y del ataque por resquicio es muy pequeña, ya que los potenciales críticos y los potenciales de repasivación están muy cercanos, estando las diferencias entre 0 y 0.1 V. A modo de ejemplo se muestran las diferencias entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación y las diferencias entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros-400 ppm de fluoruros y 6000 ppm de cloruros-6000 ppm de fluoruros en las figuras 350 y 351.

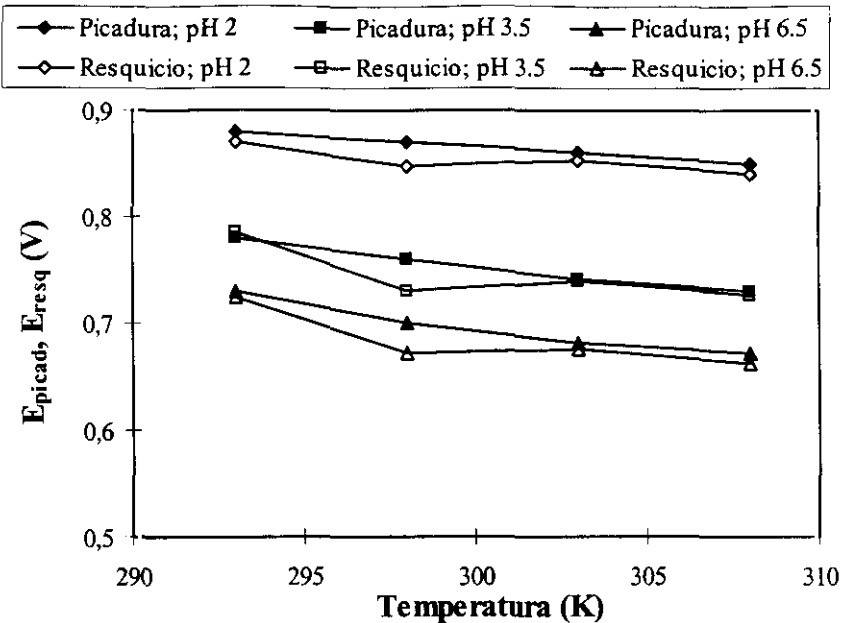


Figura 346. Variación del potencial de picadura y variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para el material A.

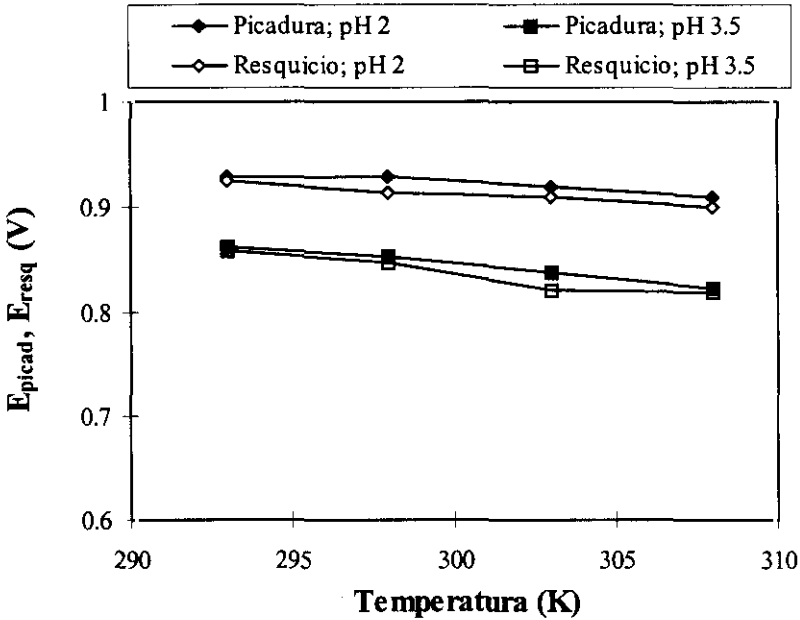


Figura 347. Variación del potencial de picadura y variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para el material A.

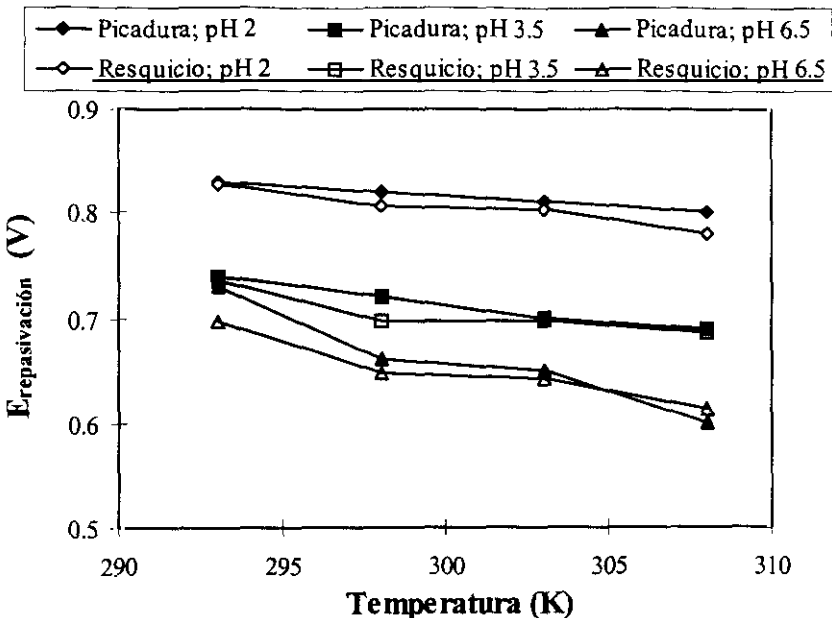


Figura 348. Variación del potencial de repasivación (picadura) y variación del potencial de repasivación (resquicio) en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para el material A.

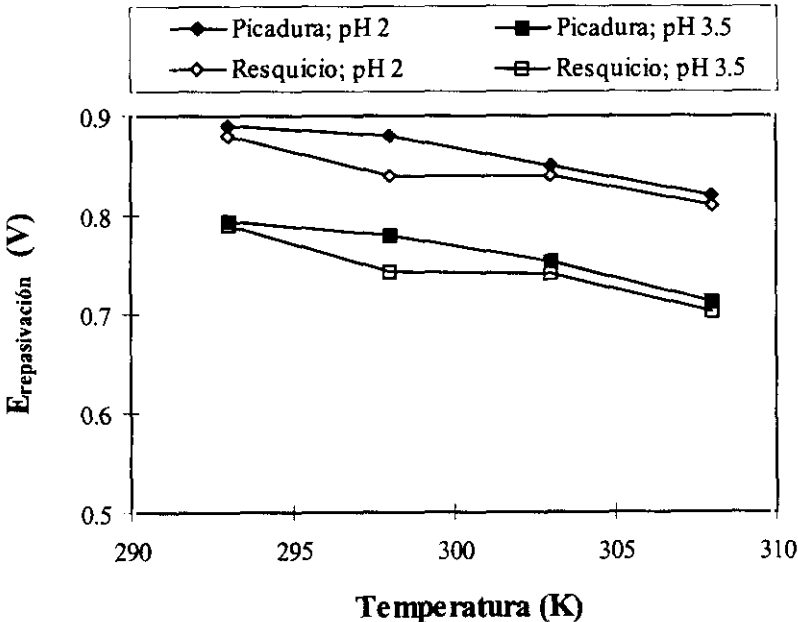


Figura 349. Variación del potencial de repasivación (picadura) y variación del potencial de repasivación (resquicio) en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para el material A.

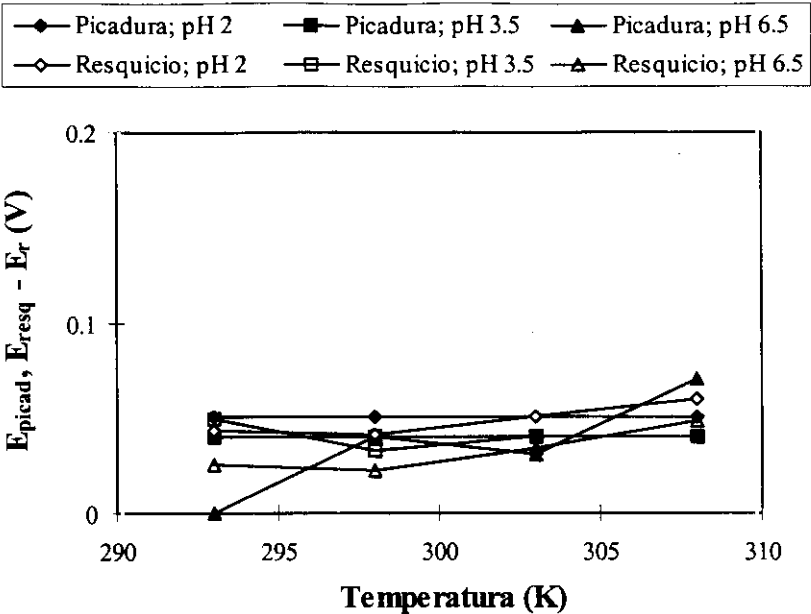


Figura 350. Variación de las diferencias $E_{picad} - E_r$ y las diferencias $E_{resq} - E_r$ en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para el material A.

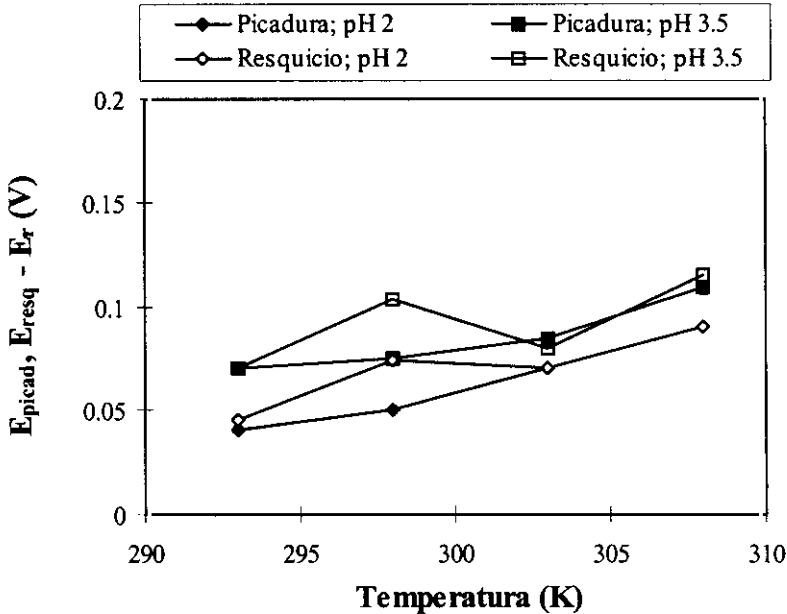


Figura 351. Variación de las diferencias $E_{picad} - E_r$ y las diferencias $E_{resq} - E_r$ en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para el material A.

A.2) MATERIAL B

En las figuras 352 y 353 se muestra la variación de los potenciales críticos en función de la temperatura y del pH para el material B para las concentraciones de 400 ppm de cloruros-400 ppm de fluoruros y 6000 ppm de cloruros-6000 ppm de fluoruros. Se observa como ambos potenciales críticos muestran semejante comportamiento al aumentar la temperatura y el pH. A estas concentraciones de iones agresivos así como al resto de las ensayadas el potencial de picadura es ligeramente superior al potencial de resquicio.

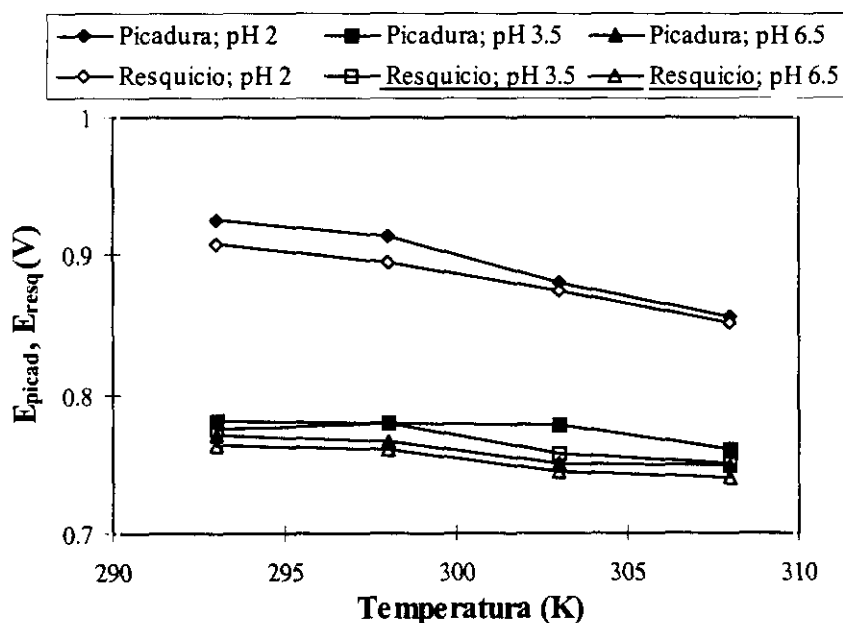


Figura 352. Variación del potencial de picadura y variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para el material B.

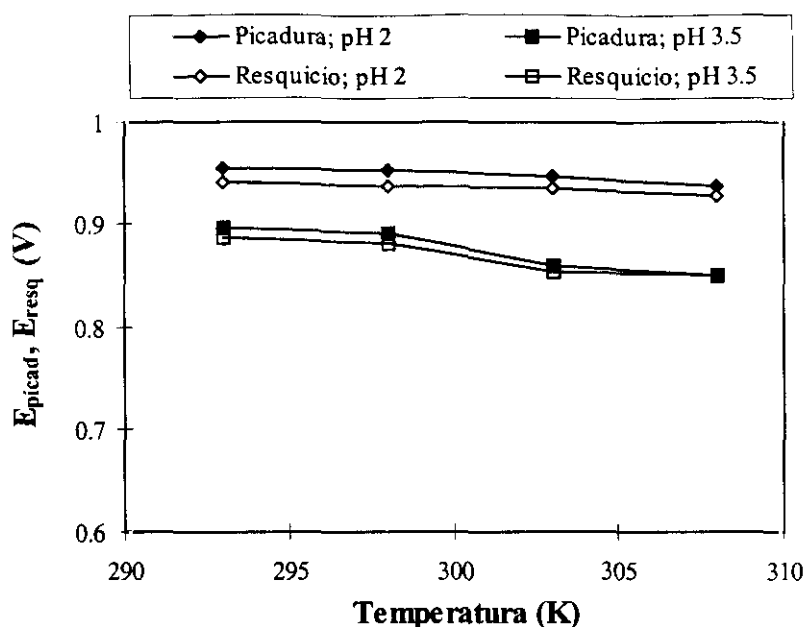


Figura 353. Variación del potencial de picadura y variación del potencial de resquicio en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para el material B.

La variación del potencial de repasivación en función de la temperatura y del pH para 400 ppm de cloruros-400 ppm de fluoruros y 6000 ppm de cloruros-6000 ppm de fluoruros se muestra en las figuras 354 y 355. Se observa como los potenciales de repasivación son ligeramente superiores en corrosión por picadura.

Al igual que el material A, el material B sufre corrosión localizada (por picadura y ataque por resquicio) a temperaturas inferiores a 293 K, por lo que tanto la TCP como la TCR en los medios ensayados está por debajo de este valor de temperatura. En general el material B muestra un buen comportamiento frente a la corrosión localizada a las temperaturas de ensayo (293, 298, 303 y 308 K). Puede decirse que la tendencia a la nucleación de picaduras y ataque por resquicio es pequeña, estando la diferencia entre los potenciales críticos y los potenciales de corrosión alrededor de 1.1-0.7 V. La capacidad de repasivación del material es elevada en caso de producirse ataque localizado y la tendencia al crecimiento tanto de las picaduras como del ataque por resquicio es pequeña (las diferencias entre el potencial crítico y el potencial de repasivación están entre 0 y 0.15 V), como puede verse a modo de ejemplo en las figuras 356 y 357 correspondientes a 400 ppm de cloruros-400 ppm de fluoruros y 6000 ppm de cloruros-6000 ppm de fluoruros.

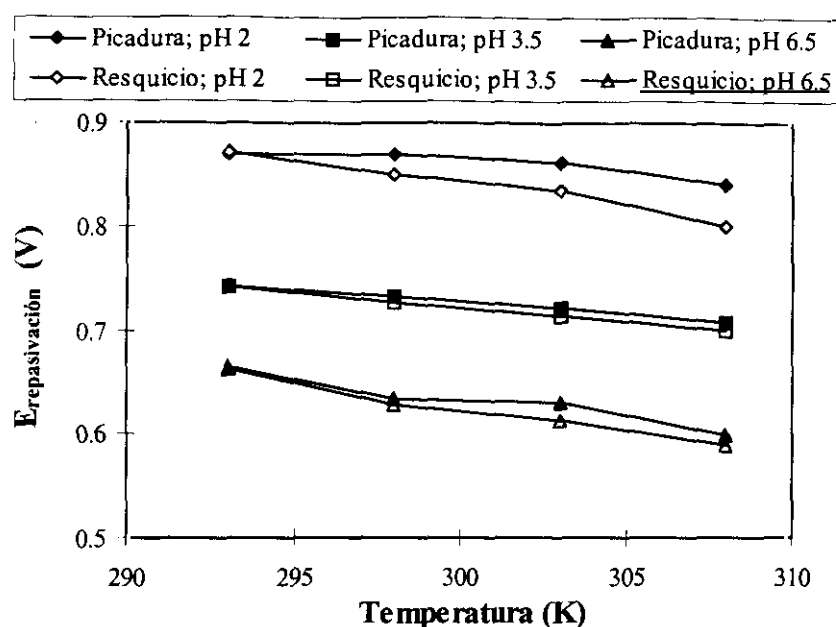


Figura 354. Variación del potencial de repasivación (picadura) y variación del potencial de repasivación (resquicio) en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para el material B.

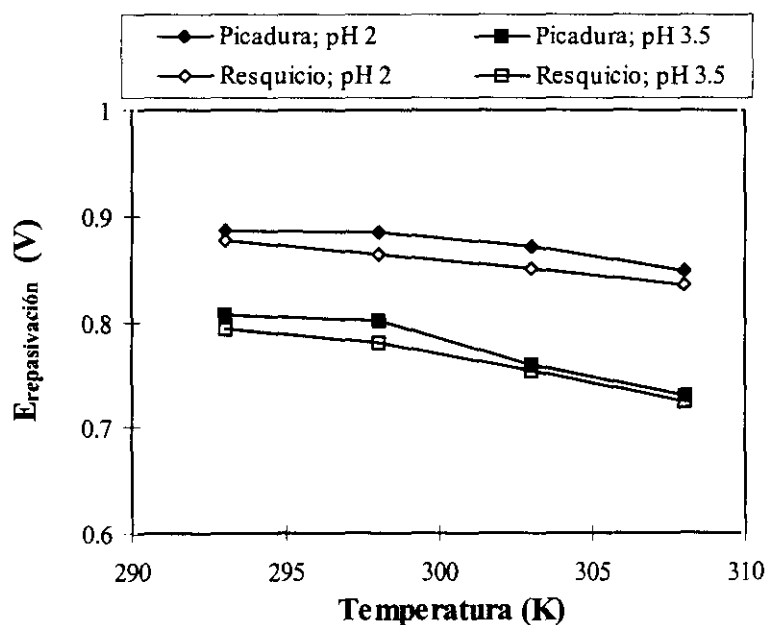


Figura 355. Variación del potencial de repasivación (picadura) y variación del potencial de repasivación (resquicio) en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para el material B.

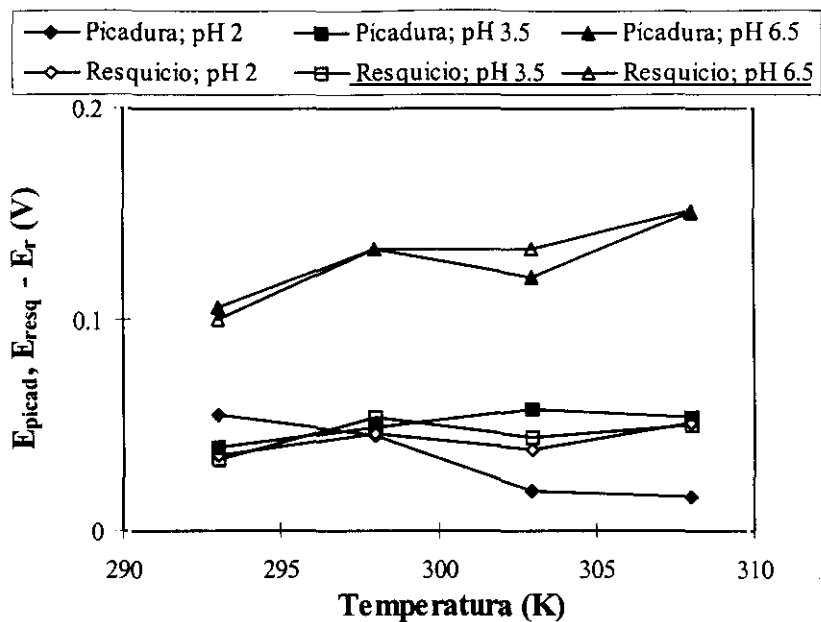


Figura 356. Variación de las diferencias $E_{picad} - E_r$ y las diferencias $E_{resq} - E_r$ en función de la temperatura a 400 ppm de cloruros y 400 ppm de fluoruros para el material B.

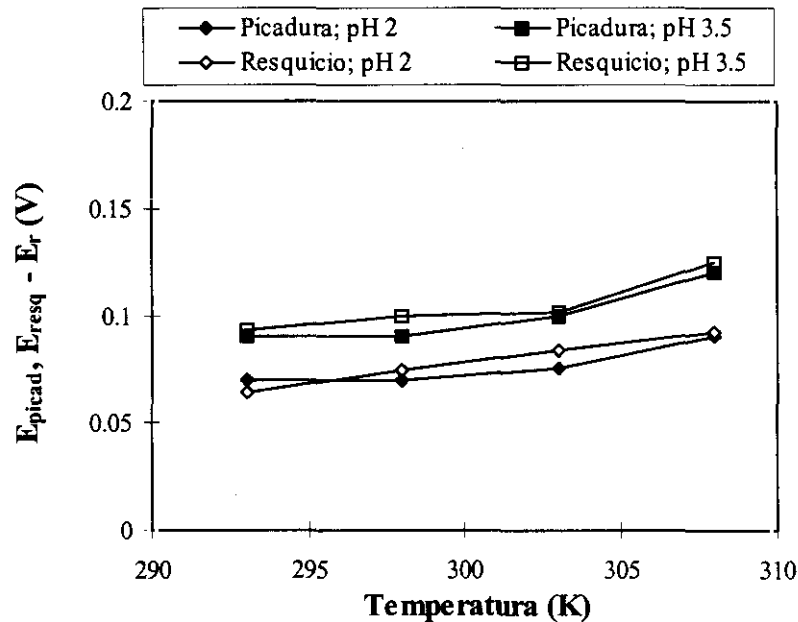


Figura 357. Variación de las diferencias $E_{picad} - E_r$ y las diferencias $E_{resq} - E_r$ en función de la temperatura a 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros para el material B.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

⇒ ENSAYO NORMALIZADO

- La resistencia a la corrosión por picadura en FeCl_3 al 6% es superior en el material B, ya que su TCP, calculada según la norma ASTM G48, es mayor de 353 K (80°C) mientras la TCP del material A es 343 K (70°C).

⇒ ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

* MEDIOS CON CLORUROS

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURA

- La TCP del material A disminuye al aumentar la concentración de cloruros y el pH, siendo superior a 363 K (90°C) a 200 ppm de cloruros y pH 2 y de 303 K (30°C) a las condiciones de ensayo más agresivas, 6000 ppm y pH 6.5.
- La TCP del material B disminuye al aumentar la concentración de cloruros y el pH, encontrándose por encima de 363K (90°C) a pH 2 y a la menor concentración de cloruros y disminuyendo hasta 298 K (25°C) a 6000 ppm de cloruros y pH 6.5.
- Tanto en el material A como en el material B el potencial de picadura y el potencial de repasivación disminuyen conforme aumenta la concentración de cloruros, la temperatura y el pH y por tanto, en estas condiciones, la nucleación de las picaduras y el crecimiento de las mismas se ve favorecido.

- La TCP del material B es superior a la TCP del material A a todas las concentraciones de cloruro a pH 2 (siendo superior de 363 K) y a las menores concentraciones de cloruros (200 y 400 ppm) a pH 3.5 y 6.5. A las mayores concentraciones, 600 y 6000 ppm de cloruros, a pH 3.5 y 6.5 el material A posee mayor TCP que el material B.

- En general a temperaturas cercanas a la TCP tanto el material B como el material A presentan $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ altas, mientras que las diferencias $E_{\text{picad}} - E_r$ tienden a cero, por lo que ambos materiales tienen una elevada resistencia a la corrosión por picadura. Como su capacidad de repasivación es alta, si se produce ataque local las picaduras nucleadas tienen gran tendencia a repasivarse.

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN RESQUICIO

- La TCR es inferior a la TCP en las mismas condiciones de concentración y pH en los dos materiales estudiados, lo que denota que ambos materiales son más sensibles al ataque en resquicio que al ataque por picadura.

- La TCR del material A disminuye al aumentar la concentración de cloruros y el pH encontrándose entre 363 K (90°C) a 200 ppm de cloruros y pH 2 y por debajo de 298 K (25°C) a 6000 ppm y pH 6.5.

- La TCR del material B disminuye cuando aumenta la concentración de cloruros y el pH siendo superior a 363 K a 200 ppm y pH 2 y menor de 298 K a las condiciones más agresivas, 6000 ppm de cloruros y pH 6.5.

- En ambos materiales el potencial de resquicio y el potencial de repasivación disminuyen conforme aumenta la concentración de cloruros, la temperatura y el pH, y por tanto la nucleación y el crecimiento del ataque en resquicio se ve favorecido.

- La TCR es superior en el material B a pH 2 a todas las concentraciones de cloruro y a pH 3.5 y 6.5 a bajas concentraciones de cloruro (200 y 400 ppm) mientras que a pH 3.5 y 6.5 a 600 ppm la TCR del material A es mayor que la del material B y ambos materiales tienen la misma TCR a la mayor concentración de cloruros.
- A temperaturas cercanas a la TCR, la tendencia a la nucleación del ataque en resquicio es pequeña, ya que las diferencias $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ son altas y la capacidad de repasivación en caso de producirse ataque local es grande, puesto que las diferencias $E_{\text{resq}} - E_r$ tienden a cero, tanto en el material B como en el material A.

*** MEDIOS DE MEZCLAS CON CLORUROS Y FLUORUROS**

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURA

- La TCP del material A y del material B se encuentra por debajo de 293 K a todas las concentraciones de iones agresivos ensayadas a pH 2, 3.5 y 6.5. La presencia de iones fluoruro favorece el ataque por picadura en ambos materiales.
- En ambos materiales el potencial de picadura, el potencial de repasivación, la diferencia entre $E_{\text{picad}} - E_r$ y la diferencia $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ disminuyen ligeramente al aumentar la concentración de iones agresivos y el pH y se mantienen prácticamente constante al aumentar la temperatura.
- Las diferencias $E_{\text{picad}} - E_{\text{corr}}$ son altas y las diferencias $E_{\text{picad}} - E_r$ tienden a cero por lo que ambos materiales poseen una zona de protección grande y en el caso de nuclearse picaduras la capacidad de repasivación de las mismas es elevada.
- En general la resistencia a la corrosión por picadura en ambos materiales es muy semejante. A 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros a pH 6.5 se produce corrosión generalizada el material B.

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN EN RESQUICIO

– Tanto la TCR del material A como la TCR del material B se encuentran por debajo de 293 K (20°C) a todas las concentraciones de cloruros y pH ensayados. La presencia de iones fluoruro favorece el ataque en resquicio en ambos materiales.

– El potencial de resquicio, el potencial de repasivación y las diferencias $E_{\text{resq}} - E_{\text{corr}}$ y $E_{\text{resq}} - E_r$ varían con la temperatura, el pH y la concentración de iones agresivos tanto en el material A como en el material B de manera semejante a los correspondientes en corrosión por picadura.

– La resistencia a la corrosión por resquicio es semejante en ambos materiales. A 6000 ppm de cloruros y 6000 ppm de fluoruros a pH 6.5 se produce corrosión generalizada en el material B.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5. BIBLIOGRAFÍA

1. ASM. Handbook. Stainless Steels. 1994.
2. Smith, W.F. "Structure and Properties of Engineering alloys". Editorial Mac Graw-Hill, 1993.
3. Moniz, B.J. "Metallurgy". Edt American Technical Publishers, 1994.
4. Piron, D. L. "The electrochemistry of Corrosion". NACE International, Houston, 1994, Capitulo 8, p.183-210.
5. Leslie, W. C. "The Physical Metallurgy of Steels". International Student Edition. Cap. XII. 1982.
6. Patente Germana, N° 304, 126, 1912.
7. Bain, E. C. and Griffiths, W. E. Trans AIME, 75, 1927, p. 166.
8. Black, H. L. and Lherbier, L.W . ASTM Special Technical Publication. N° 369, 1963, p. 312.
9. Payson, P. and Harrison, N. J. Trans AIME, 100, 1932, p. 306.
10. Lindh, H. Jernkontorets Annaler, 1933, p. 530.
11. Charles, J. "Super duplex stainless steel: structure and properties". Duplex stainless steel'91. Vol. 1. Bourgogne, France, 1991, p. 12-14.
12. Colombier, L. and Hochmann, J. "Aciers inoxydables, Aciers réfractaries". Dunod, París, 1955.
13. Patente US, N° 3, 547, 625, 1967.
14. Patente Sueca, N° 7601070-1, 1985.
15. Olsson, J. and Liljas, M. "60 years of duplex stainless steel applications". Avesta Sheffield, Corrosion Management and Applications Engineering, N° 2, 1996, p. 17.
16. Miguki, H. and colab. Duplex stainless steel, St. Louis, ASM, 1982, p. 95.
17. Thertzman, S. and colab. Conferencia de Duplex stainless steel'86, The Hague, 26-28 Oct.1986, p. 257.
18. Patente Sueca, N° 9000129-8, 1992.

19. Scopio, L. and Barteri, M. "Effect of microstructure and composition on the mechanical properties of some duplex stainless steels". Applications of SS'92. Stockholm, June 1992.
20. Bernhardsson, S. "The corrosion resistance of duplex stainless steel". Duplex stainless steel'91. Vol. 1. Bourgogne, France, 1991, p. 186.
21. Charles, J. "Super duplex stainless steel: structure and properties". Duplex stainless steel'91. Vol. 1. Bourgogne, France, 1991, p. 160.
22. Avesta Sheffield. "654 SMO. A 7% steel with excellent corrosion resistance in hot seawater and in acid containing halides". Stainless and heat resisting steels. UNS S32654. 1995.
23. Avesta Sheffield. "254SMO. A 6%Mo steel with very good corrosion resistance in environments containing halide, especially in seawater". UNS S31254.
24. Liljas, M. "Development of superaustenitic stainless steel. ACOM n° 2, 1995.
25. Wahlberg, G. and Dunlop, G.L. "Nitrogen strengthening of duplex stainless steel". Stainless steel'87. York, U.K. The Institute for Metals, p. 291.
26. Hutchinson, W.B.; Schlippen Bach, U.V. and Jonsson, J. "Textures and anisotropy in duplex stainless steel SS 2377". Conferencia de Duplex stainless steel'86. The Hague. 26-28 Oct. 1986. P. 326-330.
27. Hilkes, J. And Bekkers, K. "Duplex stainless steel welding and applications". Stainless steel'87. York, U.K. The Institute for Metals, p. 87-95.
28. Olsson, J. "UNS S32654, a new superaustenitic stainless steel for harsh environments". ACOM n° 1. 1995.
29. Avesta Sheffield. "Avesta 904L". UNS NO8904.
30. Bonnefois, B. Y. and Charles, J. "How to predict welding properties of duplex stainless steel?". Duplex stainless steel'91, Beaune, France, 1991, p. 347.
31. Yu, M. and Sandström, R. "Influence of carbon and nitrogen content on the creep properties of the austenitic stainless steel 253 MA". ACOM n° 1, 1989.
32. Nicholls, J.M. "Corrosion properties of duplex stainless steel: general corrosion, pitting and crevice corrosion". Paper KIII. Conferencia Internacional de duplex stainless steel'94. Glasgow, Scotland, 1994.
33. SAF 2507. UNS S32750. Avesta Sheffield. Stainless and Heat Resisting Steel.
34. 2205. UNS S31803. Avesta Sheffield. Stainless and Heat Resisting Steel.
35. SAF 2304. UNS S32304. Avesta Sheffield. Stainless and Heat Resisting Steel.

36. Haun, T. and Masdal, M. "Material engineering and advanced materials. Hidden Challenges". Eurocorr' 97. Trondheim, Norway, 1997, p. 267-272.
37. Kain, R. M. "Crevice corrosion behaviour of stainless steel in seawater and related environments". Corrosion NACE, Vol 40, n° 6, June 1984, p. 313-321.
38. Leontaritis, L.; Horn, E-M. "Corrosion of stainless austenitic steel in nearly anhydrous acetic acid". ACOM n° 1, 1990.
39. Kane, R.D. "Super stainless steel, resist hostile environments". Advanced Materials and Process, 7, 1993, p. 16-20.
40. Song, G.L.; Cao, C.N. and Lin, H.C. "The stability of the transpassive film on 304 stainless steel with post-treatment". Corrosion Science, Vol 36, n° 1, 1994, p. 165-69.
41. Lemaitre, C.; Moneim, A. A.; Djoudjou, R.; Baroux, B. y Beranger, G. "A statistical study of the role of Molybdenum in the pitting resistance of stainless steels". Corrosion Science, Vol. 34, N° 11, 1993, p. 1913-22.
42. Daufin, G.; Pagetti, J.; Lalbe, J.P. y Michel, F. "Pitting initiation on stainless steel: electrochemical and micrographic aspects". National Association of Corrosion Engineers. Vol. 41, N° 9, 1985, p. 533-38.
43. Seys, A. A.; Van Haute, A. A.; Brabers, M.J. "On the initiation process of pitting corrosion on austenitic stainless steel in chloride solutions". Werkstoffe und Korrosion, 25, Jahrg. Theft 9, 1974, p. 663-68.
44. Suleiman, M.I.; Ragult, I.; Newman, R. C. "The pitting of stainless steel under a rust membrane at very low potentials". Corrosion Science, Vol. 36, N° 3, 1994, p. 479-86.
45. Xu, Y.; Wang, M.; Pickering, H.W. "A mechanism of pitting corrosion". Conferencia de Oxide films on metals and alloys, Vol. 92, Toronto, 1993, p. 467-86.
46. Burstein, G. T.; Ilevbare, G. O. "The effect of specimen size on the measures pitting potential of stainless steel". Corrosion Science, Vol. 38, N° 12, 1996, p. 2257-65.
47. Soria, L; Therrera, E. J. "Un procedimiento fiable para la medida por métodos potenciodinámicos de los potenciales de picadura de los aceros inoxidables austeníticos". Rev. Metalurgia, Vol. 27, n° 6, 1991, p. 371-78.
48. Mansfeld, F. "Corrosion Mechanisms". Marcel Dekker, Inc, New York, Basel, 1987, Cap. 6, p. 285-323.

49. Malik, A.U.; Mayan Kutty, P.C.; Siddiqi, N.A.; Andijani, I.N.; Ahmed, S. "The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions". *Corrosion Science*, Vol 33, N° 11, 1992, p. 1809-1827.
50. Hoar, T.P.; Jacob, W.R. *Nature*, 216, 1299, 1967.
51. Hoar, T.P.; Mears, D.C.; Rothwell, G.P. *Corrosion Science*, 5, 279, 1965.
52. Sato, N. *Electrochemical Acta*, 16, 1683, 1971.
53. Pourbaix, M. *Atlas D'Equilibres electrochimiques*. Gauthier-Villars & C^{ie}, Chapitre IV, Paris, 1963.
54. Wagner, G. H. "How to select materials resistance to pitting corrosion under service conditions". *Duplex stainless steel'91*. Beaune, France, Vol. 2, 1991, p. 819-27.
55. Burstein, G. T.; Pistorius, P. C.; Mattin, S. P. "The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel". *Corrosion Science*, Vol. 35, N° 1-4, 1993, p. 57-62.
56. Hono, T; Walter, G. W.; Nagumo, M. "The observation of the early stages of pitting on passivated type 304 stainless steel in a 0.5 NaCl solution at low potentials in the passive region by using the AC impedance method". *Corrosion Science*, Vol. 38, n° 9, 1996, p. 1525-33.
57. Laycock, N. J. and Newman, R. C. "Localised dissolution kinetic, salt films and pitting potentials". *Corrosion Science*, Vol 39, n° 10-11, 1997, p. 1771-1790.
58. Lorenz, K; Medawar, G. *Thyssen Forschung*, 1, 1969, p. 77.
59. Combrade, P; Audouard, J. P. "Duplex stainless steel and localized corrosion resistance". *Duplex stainless steel'91*. Vol. 1. Bourgogne, France, 1991, p. 257.
60. Sadough, A; Audouard, J. P.; Marcus, P. "The role of Nitrogen in the passivity of austenitic stainless steel". *Corrosion Science*, Vol. 36, n° 11, 1994, p. 1825-34.
61. Foct, J.; Magnin, T.; Perrot, P.; Vogt, J. B. "Nitrogen alloying of duplex stainless steel". *Duplex stainless steel'91*. Vol. 1. Bourgogne, France, 1991, p. 49.
62. Janik-Czachor, M., Lunarska, E., Szllaraska-Smialowska. *Corrosion*, 31, 349, 1975.

63. Olefford, J.; Falkenberg, F.; Wegrelius, L. and Delong, V. "The role of N in passivation of austenitic stainless steels". Eurocorr'96. Nice, 24-26 September 1996, Sesión VII. p. 1-3.
64. Lu, Y.C.; Ives, M.B.; Clayton, C.R. "Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels". Corrosion Science, Vol 35, n° 1-4, , 1993, p. 89-96.
65. Olefford, J.; Falkenberg, F.; Wegrelius, L. and Delong, V. "The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels". Corrosion Science, Vol 38, n° 7, 1996, p. 1203-1220.
66. Audouard, J.P. "Thèse", Institut National Polytechnique de Grenoble, France, 1980.
67. Chikhi, R. Marcus, P and Audouard, J.P. "A comparison of the effects of W and Mo on passivity and resistance to pitting corrosion of austenitic stainless steels". Eurocorr'96. Nice, 24-26 September 1996, Sesión VIII. p 1-4.
68. González Fernández, J. A. "Control de la corrosión: estudio y medida por técnicas electroquímicas". Capítulo VI. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CENIM, Madrid, 1989, p. 136-39.
69. Buxton, D. "Stainless steel weld attack-electrochemical corrosion testing". The technical Journal for Industrial members of TWI, Vol 38, n° 1, Enero-Febrero, 1997.
70. Norma ASTM G-48. "Pitting and crevice corrosion resistance of stainless steel and related alloys by the use of ferric chloride solution". Método A. Annual book of ASTM standards, Vol. 03.02, 1992. (32)
71. Norma ASTM G46. "Examination and evaluation of pitting corrosion". Annual book of ASTM standards, Vol. 03.02, 1992.
72. Vilarrasa, M y Costa, J.M. "Area-perimeter relation for pitting on stainless steel". Eurocorr'96. Nice, 24-26 September 1996, Sesión VIII. Brigham, R. J. "Effect of Cr on the Pitting Temperature resistance of austenitic stainless steel". Corrosion Science, Vol. 15, 1975, p. 579-580.
73. Brigham, R. J. "Effect of Cr on the Pitting Temperature resistance of austenitic stainless steel". Corrosion Science, Vol. 15, 1975, p. 579-580.
74. Arnvig, P-E and Bisgård, A. D. "Corrosion testing. Determining the potential independent critical pitting temperature by a potentiostatic method using the Avesta cell". ACOM, n° 3, 1996.

75. Quang, K. V.; Guevel, P. L.; Jallerat, N. *Corrosion Science*, Vol. 28, 1988, p. 423.
76. Quarfort, R. "Critical Pitting Temperature measurements of stainless steel with a improved electrochemical method". *Corrosion Science*, Vol 29, 1989, p. 1231.
77. Olsson, A. and Hörnström, S. E. "An AES and XPS study of the high alloy austenitic stainless steels 254 SMO tested in a ferric chloride solution". *Corrosion Science*, Vol. 36, nº 1. 141-151, 1994.
78. Salinas-Bravo, V. M.; Newman. "An alternative method to determine critical pitting temperature of stainless steels in ferric chloride solution". *Corrosion Science*, Vol. 36, nº 1, 1994, p. 67-77.
79. Schofield, M. J. "Electrochemical testing of duplex stainless steel in H₂S / CO₂ chloride systems". Paper 29. Conferencia Internacional de duplex stainless steel'94. Glasgow, Scotland, 1994.
80. Norma ASTM G61."Standard Method for Conducting Cyclic Potenciodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloy". Annual book of ASTM standars, Vol. 03.02, 1992.
81. Pourbaix, M. *Corrosion Science*, 3, 239-259, 1962, p. 53.
82. Xuan, Q. L.; Kaiem, J.; Quang, K. V. "New aspects of galvanokinetic polarization technique for pitting corrosion studies". *Corrosion Science*, Vol 34, nº 10, 1715-1721, 1993.
83. Garfias-Mesias, L.F.; Sykes, J.M.; Tuck, C. D. S. "The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr DSS in chloride solutions". *Corrosion Science*, Vol 38, nº 8, 1319-1330, 1996.
84. Norma ASTM G5."Standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements" Annual book of ASTM standars, Vol. 03.02, 1986.
85. Fosca, C, Merino, C. y Otero, E. "La celda Avesta: un método para evitar problemas de corrosión por resquicios en los ensayos electroquímicos de corrosión por picadura". *Revista de Metalurgia*, 32, (3), 1996, Madrid.
86. Olsson, C.O.; Arnving P.E. "Inter-laboratory comparison of CPTs determined in the Avesta cell". Eurocorr'96. Nice, 24-26 September 1996, Session VIII.
87. Otero, E. "Corrosión y degradación de Materiales". Editorial Sintesis. 1997.

88. Roshdy, S.M. "Influence of Temperature on the corrosion potential of stainless steels in chloride media". J. Electrochemical. Soc. India. (34) , 4, 1988, p. 354-358.
89. Wang, J.H.; Su, C.C.; Szklarska-Smialowska, Z. "Effects of chloride concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel". Corrosion NACE, 1988, p. 732-737.
90. Fachikov, L.; Borissova, B.; Raicheff, R. and Mikhnev, V. "Corrosion behaviour of austenitic Cr-Mn-N steel in chloride medium". Eurocorr'97. Trondheim, Norway, 1997, p. 417-421.
91. Sedriks, A.J. "Corrosion of stainless steel". Second edition. Corrosion monograph series sponsored by the electrochemical society. Jonh Wiley and Sons, New York, 1996.
92. Duret-Thual, C.; Costa, D.; Yang, W. P. and Marcus, P. "The role of thiosulfates in the pitting corrosion of Fe-17Cr alloys in neutral chloride solution: electrochemical and XPS study". Corrosion Science, Vol 39, n ° 5, 1997, p. 913-933.
93. Ezuber, H.M.; Newman, R.C. "Pitting of Fe-15Cr-10Ni in free chloride solutions". Eurocorr'97. Trondheim, Norway , 1997, p. 401-407.
94. "The effect of SO_4^{2-} concentracion in NaCl solution on the early stages of pitting corrosion of type 430 stainless steel". Corrosion Science, Vol 39, n° 5, 1997, p. 961-967.
95. Newman, R. C.; Isaacs, H. S. and Alman, B. "Effects of sulfur compounds on the pitting behaviour of type 304 stainless steel in new neutral chloride solutions". Corrosion, Vol 38, n ° 5, 1982, p. 261-265.
96. Dawson, J. L.; Ferreira, M. G. S. "Crevice corrosion on 316 stainless steel in 3% sodium chloride solution". Corrosion Science, Vol. 26, n ° 12, 1986, p. 1027-40.
97. Malik, A. U.; Diddqi, N. A.; Ahmad, S.; Andijai. "The effect of dominant alloy additions on the corrosion behaviour of some conventional and high alloy stainless steel in seawater". Corrosion Science, Vol. 37, n ° 10, 1995, p. 1521-35.
98. Todd, B; Oldfield, J. W. "Reverse Osmosis -which stainless steels to use?". Avesta Corrosion Management, n ° 1-2, 1991, p. 1-4.
99. Smialowska, Z-S. Corrosion Science, Vol. 18, 1978, p. 953.

100. "The initiation of crevice corrosion in stainless steels". Corrosion Science, Vol 39, n° 10-11, 1791-1809, 1993.
101. Oldfield, J. W; Sutton, W. H. "Crevice corrosion of stainless steel". Br. Corrosion Journal, Vol. 13, n° 1, 1978, p. 13-21.
102. Sydberger, T. "Influence of the surface on the initiation of crevice corrosion on stainless steels". Werkstoffe und Korrosion, 32, 1981, p. 119-128.
103. Simoes, A. M. P.; Ferreira, M. G. S. "Some aspects on the initiation phase of crevice corrosion of stainless steel in chloride solution". 10th International Congress on Metallic Corrosion, 7-11 Nov 1987. Mandras, India, p. 3125-3128.
104. Gartland, P.O. "Modelling crevice corrosion of Fe-Cr-Ni-Mo alloys in chloride solutions". 12th Int. Corr. Congr. Houston, 1991, p. 1901-1914.
105. "The variation of solution composition during the initiation of crevice corrosion on stainless steel". Corrosion Science, Vol 28, n° 5, 1988, p. 479-484.
106. Francis, R. "The repassivation of high alloy stainless steel". Conferencia "Duplex stainless steel'94". Paper 22, 13-16 Nov. 1994, Glasgow, Scotland.
107. Norma ASTM G-48. "Pitting and crevice corrosion resistance of stainless steel and related alloys by the use of ferric chloride solution". Método B. Annual book of ASTM standards, Vol. 03.02, 1992.
108. Brigham, R. J. "The initiation of crevice corrosion on stainless steels". Materials Performance. Dic 1985, p. 44-48.
109. Fijimoto, S.; Shibata, T.; Minamida, M.; Udaka, S. "A statistical evaluation of crevice corrosion on type 304 stainless steel". Corrosion Science, Vol. 36, n° 9, 1994, p. 1575-83.
110. Ives, M.B. "Controlling crevice corrosion". Eurocorr'97. Trondheim, Norway, 1997, p. 343-345.
111. Lu, Y. C.; Ives, M. B. "Chemical treatment with Cerium to improve the crevice corrosion resistance of austenitic stainless steel". Corrosion Science, Vol. 37, n° 1, 1995, p. 145-55.
112. Ferreira, M.G.S., Li, R., Vilar, R. "Avoiding crevice corrosion by laser surface treatment". Corrosion Science, Vol 38, n° 12, 1996, p. 2091-2094.
113. Wallen, B.; Liljas, M.; Stenvall, P. "Avesta 654 SMO- A new nitrogen-enhanced superaustenitic stainless steel". Applications of stainless steels'92. Stockholm, Junio 1992, p 22-32.

114. Mollica, A.; Trevis, A. "Correlation entre la formation de la pellicule primaire et la modification de la cathodique sur des aciers inoxydables expérimentés en eau de mer aux vitesses de 0.3-9.2 m/s". 4th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Antibes, France, June 1976, p. 351-365.
115. Wallén, B. "Corrosion of duplex stainless steels in sea water". ACOM n° 1 1998.
116. Salvago, G.; Fumagalli, G.; Mollica, A. and Ventura G. "A statistical evaluation of AISI 316 stainless steel resistance to crevice corrosion in 3.5% NaCl solution and in natural sea water after pre-treatment in HNO₃". Corrosion Science, Vol 27, n° 9, 1987, p. 927-936.
117. Mollica, A.; Trevis, A.; Traverso, E.; Ventura, G. "Crevice corrosion resistance of stainless steels in natural seawater in the temperature range of 25 to 40°C". Corrosion NACE, 1987, p. 194-198.
118. Jasner, M.; Therda, W.; Rockel, M. "Crevice corrosion behaviour of high-alloyed austenitic steels and nickel-base alloys in seawater determined under various test conditions". Applications of stainless steel'92. Stockholm, Junio 1992, p. 446-457.
119. Liljas, M. y colab. "Pulp and Paper Industry corrosion problems". Corrosion NACE, 1974, p. 88.
120. Wensley, A.; Reid, C. "Duplex stainless steel in the pulp and paper industry". Duplex stainless steel'91, Vol. 2, Beaune, France, 1991, p. 1099-1110.
121. Nordström, J. "Digesters and pulp storage towers of duplex stainless steel - saving weight and costs". Avesta Sheffield, Corrosion Management and Application Engineering, n° 3, 1994, p. 1-7.
122. Dupouiron, F.; Verneau, M.; Audouard, J. P.; Charles, J. "Industrial experience of duplex and superduplex stainless steel in the chemical, mineral and petrochemical industries. Conferencia "Duplex stainless steel'94". Paper 92, 13-16 Nov. 1994, Glasgow, Scotland.
123. Alfonsson, E. "Corrosion in chlorine dioxide bleach environments. Experiences with stainless steels and nickel-base alloys". ACOM n° 4, 1993.
124. Nordström, J. and Olsson, J. "Stainless steel for high pressure piping in SWRO. Are there any options?". ACOM, n° 3, 1995.

125. Olsson, J. and Erbing, M.L. "Experiences with a highly alloyed stainless steel in desalination plants and other arabian Gulf industrial plants". ACOM n° 1-2, 1991.
126. Lamendola, M.F.; Tua, A. "Desalination of seawater by reverse osmosis. The Malta experience". Acom n° 3, 1995.
127. Alfonsson, E.; Bergquist, A.; Olsson, J.; Minnich, K and Tonner, J. "Solid stainless steel for MSF once through desalination plants". Eurocorr' 97. Trondheim, Norway, 1997, p. 765-772.
128. Alfonsson, E.; Bergquist, A.; Olsson, J.; Minnich, K and Tonner, J. "Solid stainless steel for MSF once through desalination plants". Eurocorr'97. Trondheim, Norway, 1997, p. 765-772.
129. Ward, I. "Experience with duplex stainless steel in Australia and New Zealand". Duplex stainless steel'91, Vol. 2, Beaune, France, 1991, p. 1085.
130. Audouard, J. P.; Soullignac, P. "Duplex stainless steel for phosphoric acid plants. Corrosion properties and service experience". Duplex stainless steel'91, Vol. 2, Beaune, France, 1991, p. 1121-31.
131. Olsson, J. and Grützner, H. "Experiences with a high alloyed stainless steel under highly corrosive conditions". ACOM n° 3, 1990.
132. Richard, R. L. "Duplex stainless steel 25 Cr for FGD applications". Duplex stainless steel'91. Beaune, France, 1991, p. 531.
133. Loze, M; Agasse, O; Richard, P; Haegeli, F. "Behaviour of Uranus 52N exchangers in chemicals and application for duplex stainless steel". Duplex stainless steel'91. Vol. 1. Beaune, France, 1991, p. 552.
134. Leffler, B. "Marine transportation of chemical and application for duplex stainless steel". Duplex stainless steel'91. Vol. 1. Beaune, France, 1991, p. 567.
135. Gawlas, G; Gröger, P. "Practical experience in manufacturing parts of chemical plants in 220503 CrNiMoN duplex stainless steel". Duplex stainless steel'91. Vol. 1. Beaune, France, 1991, p. 587.
136. Francis, R. "The chemical resistance of Zeron 100". Conferencia "Duplex stainless steel'94". Paper 21, 13-16 Nov, 1994, Glasgow, Scotland.
137. Drugli, J. M.; Rogne, T. "Corrosion testing and evaluation of required weld quality for duplex stainless steel for transport of oil and gas". Applications of stainless steel'92. Stockholm, June, 1992, p. 315-325.

138. Niederau, H. J. "High quality casting from duplex and superduplex stainless steel for FGD and off-shore applications". Conferencia "Duplex stainless steel'94". Paper 99, 13-16 Nov, 1994, Glasgow, Scotland.
139. Winnik, S. and Fitzgerald, B. J. "Duplex stainless steel solves corrosion problem in loop reactor". Materials selection and design. June 1995, p. 55-56.
140. Wallén, B. and Bergqvist, A. "The seawater resistance of a superaustenitic 7 Mo stainless steel". ACOM n° 4, 1997.
141. Fosca, C. Tesis Doctoral. Influencia de la fase σ sobre la resistencia a la corrosión por picaduras de los aceros inoxidables dúplex y su caracterización electroquímica mediante técnica EPR. Madrid, 1995.
142. Yamamoto, Y.; Kawamura, K.; Okawa, Y.; Hamaue, K. "Treatment of sludges generated in electroplating of tin on steel sheets with acidic halide baths". Patente japonesa JP 96-231994.
143. Fishman, M.A.; Ben'yash, E.Ya. "Hydrolytic precipitation of iron (III) in the presence of fluorine". Deposited Publ. (1973), VINITTI 6175-73.
144. Olsson, C-O. A. and Hörnström, S.E. "The lateral homogeneity of passive films formed on the duplex stainless steel 2205 investigated with AES and XPS". ACOM, N° 2, 1996.

6. APÉNDICE DE TABLAS

6. APENDICE DE TABLAS

- MATERIAL A

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
353		0.7
358	0.61	0.55
363	0.5	0.48

Tabla 1. Potencial de picadura para 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
353		0.51
358	0.41	0.32
363	0.3	0.24

Tabla 2. Potencial de repasivación para 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
353		0.19
358	0.2	0.23
363	0.2	0.24

Tabla 3. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación para 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
353		-0.099
358	-0.171	-0.084
363	-0.1	-0.083

Tabla 4. Potencial de corrosión para 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
353		0.799
358	0.781	0.634
363	0.6	0.563

Tabla 5. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión para 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			0.93
348		1.04	0.57
353		0.8	0.53
358		0.54	0.51
363	0.82	0.51	0.48

Tabla 6. Potencial de picadura para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			0.93
348		1.04	0.47
353		0.79	0.3
358		0.3	0.2
363	0.82	0.25	0.09

Tabla 7. Potencial de repasivación para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			0
348		0	0.1
353		0.01	0.23
358		0.24	0.31
363	0	0.26	0.39

Tabla 8. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			-0.094
348		-0.011	-0.083
353		-0.097	-0.114
358		-0.074	-0.078
363	-0.076	-0.074	-0.086

Tabla 9. Potencial de corrosión para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			1.024
348		1.051	0.653
353		0.897	0.644
358		0.614	0.588
363	0.896	0.584	0.566

Tabla 10. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
338			1.22
343		1.14	1.1
348		1.14	0.77
353		0.53	0.5
358	0.75	0.5	0.47
363	0.7	0.46	0.44

Tabla 11. Potencial de picadura para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
338			1.22
343		1.14	1.05
348		1.1	0.65
353		0.4	0.23
358	0.75	0.22	0.18
363	0.69	0.13	0.08

Tabla 12. Potencial de repasivación para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
338			0
343		0	0.05
348		0.04	0.12
353		0.13	0.27
358	0	0.28	0.29
363	0.01	0.33	0.36

Tabla 13. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
338			-0.07
343		-0.103	-0.085
348		-0.153	-0.076
353		-0.112	-0.075
358	-0.126	-0.054	-0.091
363	-0.085	-0.009	-0.009

Tabla 14. Potencial de corrosión para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
338			1.29
343		1.243	1.185
348		1.293	0.846
353		0.642	0.575
358	0.876	0.554	0.561
363	0.785	0.469	0.449

Tabla 15. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
303			1.15
308			1.1
313		1.2	1.05
318		1.2	1
323		1.1	1
328		1.03	0.98
333		1.02	0.97
338		1.04	0.97
343		1.03	0.95
348	1	0.97	0.94
353	0.79	0.51	0.48
358	0.62	0.48	0.45
363	0.6	0.44	0.41

Tabla 16. Potencial de picadura para 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
303			1.15
308			1.1
313		1.2	1.05
318		1.2	0.98
323		1.1	0.97
328		1.03	0.96
333		1.03	0.95
338		1.02	0.94
343		1	0.9
348	1	0.92	0.8
353	0.79	0.2	0.067
358	0.32	0.15	0.023
363	0.27	0.1	0.01

Tabla 17. Potencial de repasivación para 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
303			0
308			0
313		0	0
318		0	0.02
323		0	0.03
328		0	0.02
333		0.01	0.02
338		0.02	0.03
343		0.03	0.05
348	0	0.05	0.1
353	0	0.31	0.413
358	0.3	0.33	0.427
363	0.33	0.34	0.4

Tabla 18. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación para 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
303			-0.136
308			-0.031
313		-0.143	-0.114
318		-0.151	-0.147
323		-0.161	-0.151
328		-0.145	-0.13
333		-0.112	-0.143
338		-0.108	-0.089
343		-0.012	-0.025
348	-0.148	-0.07	-0.077
353	-0.124	-0.093	-0.072
358	-0.176	-0.019	-0.086
363	-0.16	-0.012	-0.087

Tabla 19. Potencial de corrosión para 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
303			1.286
308			1.131
313		1.343	1.164
318		1.351	1.147
323		1.261	1.151
328		1.175	1.11
333		1.132	1.113
338		1.148	1.059
343		1.042	0.975
348	1.148	1.04	1.017
353	0.914	0.603	0.552
358	0.796	0.499	0.536
363	0.76	0.452	0.497

Tabla 20. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión para 6000 ppm de cloruros.

Cl⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200			0.7
400		0.79	0.53
600		0.53	0.5
6000	0.8	0.51	0.48

Tabla 21. Potencial de picadura a 353 K.

Cl⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200			0.51
400		0.79	0.3
600		0.4	0.23
6000	0.8	0.2	0.067

Tabla 22. Potencial de repasivación a 353 K.

log Cl⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.30103			0.19
2.60205999		0	0.23
2.77815125		0.13	0.27
3.77815125	0	0.31	0.413

Tabla 23. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 353 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200			-0.099
400		-0.097	-0.114
600		-0.112	0.075
6000	-0.124	-0.093	-0.072

Tabla 24. Potencial de corrosión a 353 K.

log Cl ⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.30103			0.799
2.60205999		0.887	0.644
2.77815125		0.642	0.425
3.77815125	0.924	0.603	0.552

Tabla 25. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 353 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		0.61	0.55
400		0.54	0.51
600	0.75	0.5	0.47
6000	0.62	0.48	0.45

Tabla 26. Potencial de picadura a 358 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		0.41	0.28
400		0.3	0.2
600	0.75	0.22	0.18
6000	0.32	0.15	0.023

Tabla 27. Potencial de repasivación a 358 K.

log Cl ⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.301029996		0.2	0.27
2.602059991		0.24	0.31
2.77815125	0	0.28	0.29
3.77815125	0.3	0.33	0.427

Tabla 28. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 358 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		-0.1	-0.083
400		-0.074	-0.086
600	-0.085	-0.09	-0.092
6000	-0.16	-0.012	-0.087

Tabla 29. Potencial de corrosión a 358 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.301029996		0.71	0.633
2.602059991		0.614	0.596
2.77815125	0.835	0.59	0.562
3.77815125	0.78	0.492	0.537

Tabla 30. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 358 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		0.5	0.48
400	0.82	0.51	0.48
600	0.75	0.46	0.44
6000	0.6	0.44	0.41

Tabla 31. Potencial de picadura a 363 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		0.36	0.24
400	0.82	0.25	0.09
600	0.75	0.17	0.08
6000	0.3	0.13	0.01

Tabla 32. Potencial de repasivación a 363 K.

log Cl ⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.301029996		0.14	0.24
2.602059991	0	0.26	0.39
2.77815125	0	0.29	0.36
3.77815125	0.2	0.31	0.4

Tabla 33. Diferencia entre el potencial de picadura el potencial de repasivación a 363 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		-0.1	-0.083
400	-0.076	-0.074	-0.086
600	-0.085	-0.009	-0.092
6000	-0.16	-0.012	-0.087

Tabla 34. Potencial de corrosión a 363 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.301029996		0.6	0.563
2.602059991	0.896	0.584	0.566
2.77815125	0.835	0.469	0.532
3.77815125	0.76	0.452	0.497

Tabla 35. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 363 K.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.88	0.78	0.73
298	0.87	0.76	0.7
303	0.86	0.74	0.68
308	0.85	0.73	0.67

Tabla 36. Potencial de picadura a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.83	0.74	0.73
298	0.82	0.72	0.66
303	0.81	0.7	0.65
308	0.8	0.69	0.6

Tabla 37. Potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.05	0.04	0
298	0.05	0.04	0.04
303	0.05	0.04	0.03
308	0.05	0.04	0.07

Tabla 38. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.166	-0.211	-0.129
298	-0.188	-0.197	-0.105
303	-0.176	-0.21	-0.131
308	-0.161	-0.234	-0.114

Tabla 39. Potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	1.046	0.991	0.859
298	1.058	0.957	0.805
303	1.036	0.95	0.811
308	1.011	0.964	0.784

Tabla 40. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.88	0.78	0.73
298	0.87	0.76	0.7
303	0.86	0.74	0.68
308	0.85	0.73	0.67

Tabla 41. Potencial de picadura a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.83	0.74	0.73
298	0.82	0.72	0.66
303	0.81	0.7	0.65
308	0.8	0.69	0.6

Tabla 42. Potencial de repasivación a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.05	0.04	0
298	0.05	0.04	0.04
303	0.05	0.04	0.03
308	0.05	0.04	0.07

Tabla 43. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.166	-0.211	-0.129
298	-0.188	-0.197	-0.105
303	-0.176	-0.21	-0.131
308	-0.161	-0.234	-0.114

Tabla 44. Potencial de corrosión a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	1.046	0.991	0.859
298	1.058	0.957	0.805
303	1.036	0.95	0.811
308	1.011	0.964	0.784

Tabla 45. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.87	0.78	0.72
298	0.85	0.77	0.7
303	0.85	0.74	0.68
308	0.85	0.73	0.66

Tabla 46. Potencial de picadura a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.82	0.74	0.69
298	0.81	0.72	0.67
303	0.81	0.7	0.65
308	0.81	0.69	0.6

Tabla 47. Potencial de repasivación a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.05	0.04	0.03
298	0.04	0.05	0.03
303	0.04	0.04	0.03
308	0.04	0.04	0.06

Tabla 48. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.192	-0.198	-0.146
298	-0.155	-0.177	-0.177
303	-0.163	-0.214	-0.129
308	-0.139	-0.216	-0.12

Tabla 49. Potencial de corrosión a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	1.062	0.978	0.866
298	1.005	0.947	0.833
303	1.013	0.954	0.809
308	0.989	0.946	0.78

Tabla 50. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	0.93	0.863
298	0.93	0.853
303	0.92	0.837
308	0.91	0.822

Tabla 51. Potencial de picadura a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	0.89	0.793
298	0.88	0.778
303	0.85	0.752
308	0.82	0.712

Tabla 52. Potencial de repasivación a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	0.04	0.07
298	0.05	0.075
303	0.07	0.085
308	0.09	0.11

Tabla 53. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	-0.172	-0.207
298	-0.166	-0.212
303	-0.175	-0.228
308	-0.146	-0.213

Tabla 54. Potencial de corrosión a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	1.102	1.07
298	1.096	1.065
303	1.095	1.065
308	1.056	1.035

Tabla 55. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.89	0.79	0.74
800	0.88	0.78	0.73
1200	0.87	0.78	0.7
12000	0.93	0.863	

Tabla 56. Potencial de picadura a 293 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.85	0.74	0.72
800	0.83	0.74	0.73
1200	0.82	0.74	0.69
12000	0.89	0.863	

Tabla 57. Potencial de repasivación a 293 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.04	0.05	0.02
2.903089987	0.05	0.04	0
3.079181246	0.05	0.04	0.01
4.079181246	0.04	0	

Tabla 58. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 293 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.182	-0.203	-0.14
800	-0.166	-0.211	-0.129
1200	-0.192	-0.198	-0.146
12000	-0.172	-0.207	

Tabla 59. Potencial de corrosión a 293 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	1.072	0.993	0.88
2.903089987	1.046	0.991	0.859
3.079181246	1.062	0.978	0.846
4.079181246	1.102	1.07	

Tabla 60. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 293 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.87	0.76	0.71
800	0.87	0.76	0.7
1200	0.85	0.77	0.7
12000	0.93	0.853	

Tabla 61. Potencial de picadura a 298 K

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	PH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.83	0.72	0.67
800	0.82	0.72	0.66
1200	0.81	0.72	0.67
12000	0.88	0.778	

Tabla 62. Potencial de repasivación a 298 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	PH 6.5
2.602059991	0.04	0.04	0.04
2.903089987	0.05	0.04	0.04
3.079181246	0.04	0.05	0.03
4.079181246	0.05	0.075	

Tabla 63. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 298 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	PH 6.5
400	-0.153	-0.176	-0.099
800	-0.188	-0.197	-0.105
1200	-0.155	-0.177	-0.133
12000	-0.166	-0.212	

Tabla 64. Potencial de corrosión a 298 K.

log Cl⁻ + F⁻	pH 2	pH 3.5	PH 6.5
2.602059991	1.023	0.936	0.809
2.903089987	1.058	0.957	0.805
3.079181246	1.005	0.947	0.833
4.079181246	1.096	1.065	

Tabla 65. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 298 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.86	0.75	0.7
800	0.86	0.74	0.68
1200	0.85	0.74	0.68
12000	0.92	0.837	

Tabla 66. Potencial de picadura a 303 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.82	0.71	0.66
800	0.81	0.7	0.65
1200	0.81	0.7	0.65
12000	0.85	0.752	

Tabla 67. Potencial de repasivación a 303 K.

log Cl⁻ + F⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.04	0.04	0.04
2.903089987	0.05	0.04	0.03
3.079181246	0.04	0.04	0.03
4.079181246	0.07	0.085	

Tabla 68. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 303 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.148	-0.176	-0.143
800	-0.176	-0.21	-0.131
1200	-0.163	-0.214	-0.129
12000	-0.175	-0.228	

Tabla 69. Potencial de corrosión a 303 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	1.008	0.926	0.843
2.903089987	1.036	0.95	0.811
3.079181246	1.013	0.954	0.809
4.079181246	1.095	1.065	

Tabla 70. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 303 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.85	0.74	0.7
800	0.85	0.73	0.68
1200	0.85	0.73	0.66
12000	0.91	0.822	

Tabla 71. Potencial de picadura a 308 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.81	0.7	0.65
800	0.8	0.69	0.62
1200	0.81	0.69	0.6
12000	0.82	0.712	

Tabla 72. Potencial de repasivación a 308 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.04	0.04	0.05
2.903089987	0.05	0.04	0.06
3.079181246	0.04	0.04	0.06
4.079181246	0.09	0.11	

Tabla 73. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 308 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.169	-0.207	-0.081
800	-0.161	-0.234	-0.114
1200	-0.139	-0.216	-0.12
12000	-0.146	-0.213	

Tabla 74. Potencial de corrosión a 308 K.

log Cl⁻ + F⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	1.019	0.947	0.781
2.903089987	1.011	0.954	0.794
3.079181246	0.989	0.946	0.78
4.079181246	1.056	1.035	

Tabla 75. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 308 K.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			0.6
348		0.84	0.56
353		0.58	0.55
358		0.5	0.48
363	0.81	0.47	0.45

Tabla 76. Potencial de resquicio a 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			0.42
348		0.74	0.34
353		0.34	0.28
358		0.25	0.21
363	0.81	0.2	0.16

Tabla 77. Potencial de repasivación a 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			0.18
348		0.1	0.22
353		0.24	0.27
358		0.25	0.27
363	0	0.27	0.29

Tabla 78. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			-0.121
348		-0.06	-0.12
353		-0.096	-0.112
358		-0.117	-0.093
363	-0.084	-0.12	-0.09

Tabla 79. Potencial de corrosión a 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
343			0.721
348		0.9	0.68
353		0.676	0.662
358		0.617	0.573
363	0.894	0.59	0.54

Tabla 80. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 200 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
333			1.25
338		1.1	1.25
343		0.9	0.67
348		0.55	0.51
353		0.53	0.49
358	1.2	0.48	0.45
363	0.8	0.45	0.42

Tabla 81. Potencial de resquicio a 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
333			1.25
338		1.08	1.2
343		0.8	0.55
348		0.41	0.3
353		0.29	0.2
358	1.2	0.23	0.15
363	0.8	0.14	0.1

Tabla 82. Potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
333			0
338		0.02	0.05
343		0.1	0.12
348		0.14	0.21
353		0.24	0.29
358	0	0.25	0.3
363	0	0.31	0.32

Tabla 83. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
333			-0.064
338		0.01	-0.118
343		-0.061	-0.118
348		-0.063	-0.11
353		-0.073	-0.102
358	-0.25	-0.073	-0.094
363	-0.09	-0.059	-0.084

Tabla 84. Potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
333			1.314
338		1.09	1.368
343		0.961	0.788
348		0.613	0.62
353		0.603	0.592
358	1.45	0.553	0.544
363	0.89	0.509	0.504

Tabla 85. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
328			1.06
333		1.15	0.86
338		1.13	0.72
343		1.13	0.52
348		0.52	0.5
353	0.81	0.5	0.47
358	0.8	0.47	0.43
363	0.79	0.44	0.4

Tabla 86. Potencial de resquicio a 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
328			1.06
333		1.15	0.84
338		1.12	0.64
343		1.1	0.42
348		0.4	0.22
353	0.81	0.23	0.1
358	0.78	0.19	0.07
363	0.76	0.09	0.04

Tabla 87. Potencial de repasivación a 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
328			0
333		0	0.02
338		0.01	0.08
343		0.02	0.1
348		0.12	0.28
353	0	0.27	0.37
358	0.02	0.28	0.36
363	0.03	0.35	0.36

Tabla 88. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
328			-0.117
333		-0.176	-0.066
338		-0.103	-0.083
343		-0.095	-0.097
348		-0.087	-0.103
353	-0.086	-0.062	-0.109
358	-0.102	0.013	-0.089
363	-0.087	0	-0.08

Tabla 89. Potencial de corrosión a 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
328			1.177
333		1.326	0.926
338		1.233	0.803
343		1.225	0.617
348		0.607	0.603
353	0.896	0.562	0.579
358	0.902	0.457	0.519
363	0.877	0.44	0.48

Tabla 90. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
298		1.1	1.09
303		1.1	1.05
308		1.03	1.03
313		1.03	1.05
318		1.02	1.05
323		1.04	1.05
328		1.02	1.04
333		1.02	1.04
338	1.1	1	1
343	1.1	1.02	1
348	1.15	1	0.96
353	0.5	0.49	0.46
358	0.47	0.45	0.4
363	0.42	0.4	0.36

Tabla 91. Potencial de resquicio a 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
298		1.02	1.02
303		1.01	1
308		1	1
313		1	1.01
318		1	1
323		1.02	0.99
328		1	0.98
333		0.98	0.96
338	1.1	0.96	0.94
343	1	0.84	0.8
348	0.97	0.8	0.65
353	0.2	0.18	0.13
358	0.15	0.11	0.06
363	0.1	0.06	0.01

Tabla 92. Potencial de repasivación a 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
298		0.09	0.07
303		0.09	0.05
308		0.03	0.03
313		0.03	0.04
318		0.02	0.05
323		0.02	0.06
328		0.02	0.06
333		0.04	0.08
338	0	0.04	0.06
343	0.1	0.18	0.2
348	0.18	0.2	0.31
353	0.3	0.31	0.33
358	0.32	0.34	0.34
363	0.32	0.34	0.35

Tabla 93. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
298		0.049	-0.07
303		-0.112	-0.113
308		-0.124	-0.127
313		-0.153	-0.123
318		-0.161	-0.112
323		-0.176	-0.123
328		-0.174	-0.116
333		-0.153	-0.107
338	-0.132	-0.134	-0.095
343	-0.12	-0.112	-0.09
348	-0.124	-0.087	-0.091
353	-0.138	-0.043	-0.098
358	-0.079	-0.025	-0.1
363	0.029	0	-0.1

Tabla 94. Potencial de corrosión a 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
298		1.051	1.16
303		1.212	1.163
308		1.154	1.157
313		1.183	1.173
318		1.181	1.162
323		1.216	1.173
328		1.194	1.156
333		1.173	1.147
338	1.232	1.134	1.095
343	1.22	1.132	1.09
348	1.274	1.087	1.051
353	0.638	0.533	0.558
358	0.549	0.475	0.5
363	0.391	0.4	0.46

Tabla 95. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 6000 ppm de cloruros.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		0.58	0.55
400		0.53	0.49
600	0.781	0.5	0.47
6000	0.5	0.49	0.46

Tabla 96. Potencial de resquicio a 353 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		0.34	0.24
400		0.29	0.17
600	0.81	0.23	0.1
6000	0.2	0.18	0.13

Tabla 97. Potencial de repasivación a 353 K.

log Cl ⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.30103		0.24	0.31
2.60205999		0.24	0.32
2.77815125	0	0.27	0.37
3.77815125	0.3	0.31	0.33

Tabla 98. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 353 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		-0.96	-0.112
400		-0.073	-0.102
600	-0.086	-0.063	-0.109
6000	-0.138	-0.043	-0.098

Tabla 99. Potencial de corrosión a 353 K.

log Cl ⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.30103		1.54	0.662
2.60205999		0.603	0.592
2.77815125	0.867	0.563	0.579
3.77815125	0.638	0.533	0.558

Tabla 100. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 353 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		0.5	0.48
400	1.2	0.48	0.45
600	0.8	0.47	0.43
6000	0.47	0.45	0.4

Tabla 101. Potencial de resquicio a 358 K

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		0.21	0.21
400	1.2	0.23	0.15
600	0.78	0.19	0.07
6000	0.15	0.11	0.06

Tabla 102. Potencial de repasivación a 358 K.

log Cl ⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.301029996		0.25	0.27
2.602059991	0	0.25	0.3
2.77815125	0.02	0.28	0.36
3.77815125	0.32	0.34	0.34

Tabla 103. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 358 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200		-0.117	-0.093
400	-0.25	-0.073	-0.094
600	-0.102	0.013	-0.089
6000	-0.079	-0.025	-0.1

Tabla 104. Potencial de corrosión a 358 K.

Cl ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.301029996		0.617	0.573
2.602059991	1.45	0.553	0.544
2.77815125	0.902	0.457	0.519
3.77815125	0.549	0.475	0.5

Tabla 105. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 358 K.

Cl⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200	0.81	0.47	0.43
400	0.8	0.45	0.41
600	0.79	0.44	0.4
6000	0.4	0.33	0.3

Tabla 106. Potencial de resquicio a 363 K.

Cl⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200	0.81	0.2	0.28
400	0.8	0.14	0.13
600	0.76	0.09	0.09
6000	0.1	0.02	0.01

Tabla 107. Potencial de repasivación a 363 K.

log Cl⁻	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.301029996	0	0.27	0.15
2.602059991	0	0.31	0.28
2.77815125	0.03	0.35	0.31
3.77815125	0.3	0.31	0.29

Tabla 108. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 363 K.

Cl⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
200	-0.084	-0.12	-0.09
400	-0.09	-0.059	-0.084
600	-0.087	0	-0.09
6000	0.029	0	-0.1

Tabla 109. Potencial de corrosión a 363 K.

Cl⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.301029996	0.894	0.59	0.52
2.602059991	0.89	0.509	0.494
2.77815125	0.877	0.44	0.49
3.77815125	0.371	0.33	0.4

Tabla 110. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 363 K.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.88	0.795	0.728
298	0.85	0.747	0.683
303	0.856	0.74	0.69
308	0.845	0.737	0.698

Tabla 111. Potencial de resquicio a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.84	0.735	0.7
298	0.81	0.698	0.648
303	0.837	0.725	0.642
308	0.805	0.693	0.638

Tabla 112. Potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.04	0.06	0.028
298	0.04	0.049	0.035
303	0.019	0.015	0.048
308	0.04	0.044	0.06

Tabla 113. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.111	-0.185	-0.122
298	-0.13	-0.163	-0.135
303	-0.127	-0.148	-0.123
308	-0.124	-0.158	-0.117

Tabla 114. Potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.991	0.98	0.85
298	0.98	0.91	0.818
303	0.983	0.888	0.813
308	0.969	0.895	0.815

Tabla 115. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.87	0.785	0.723
298	0.847	0.73	0.67
303	0.853	0.738	0.675
308	0.84	0.725	0.661

Tabla 116. Potencial de resquicio a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.827	0.736	0.698
298	0.806	0.698	0.648
303	0.803	0.698	0.642
308	0.78	0.685	0.613

Tabla 117. Potencial de repasivación a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.043	0.049	0.025
298	0.041	0.032	0.022
303	0.05	0.04	0.033
308	0.06	0.04	0.048

Tabla 118. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.117	-0.179	-0.122
298	-0.148	-0.189	-0.122
303	-0.177	-0.192	-0.1
308	-0.156	-0.205	-0.109

Tabla 119. Potencial de corrosión a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.987	0.964	0.845
298	0.995	0.919	0.792
303	1.03	0.93	0.775
308	0.996	0.93	0.77

Tabla 120. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.86	0.775	0.694
298	0.844	0.735	0.668
303	0.84	0.735	0.667
308	0.83	0.727	0.648

Tabla 121. Potencial de resquicio a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.81	0.73	0.669
298	0.803	0.698	0.648
303	0.8	0.695	0.642
308	0.795	0.68	0.6

Tabla 122. Potencial de repasivación a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.05	0.045	0.025
298	0.041	0.037	0.02
303	0.04	0.04	0.025
308	0.035	0.047	0.048

Tabla 123. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.122	-0.188	-0.101
298	-0.159	-0.224	-0.102
303	-0.167	-0.206	-0.113
308	-0.185	-0.208	-0.102

Tabla 124. Potencial de corrosión a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.982	0.963	0.795
298	1.003	0.959	0.77
303	1.007	0.941	0.78
308	1.015	0.935	0.75

Tabla 125. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	0.925	0.859
298	0.914	0.847
303	0.91	0.82
308	0.9	0.818

Tabla 126. Potencial de resquicio a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	0.88	0.789
298	0.84	0.743
303	0.84	0.74
308	0.81	0.703

Tabla 127. Potencial de repasivación a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	0.045	0.07
298	0.074	0.104
303	0.07	0.08
308	0.09	0.115

Tabla 128. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	-0.158	-0.196
298	-0.181	-0.2
303	-0.158	-0.215
308	-0.157	-0.207

Tabla 129. Potencial de corrosión a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	1.083	1.055
298	1.095	1.047
303	1.068	1.035
308	1.057	1.025

Tabla 130. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.88	0.785	0.728
800	0.87	0.778	0.723
1200	0.86	0.775	0.694
12000	0.925	0.859	

Tabla 131. Potencial de resquicio a 293 K.

Cl⁻ + F⁻(ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.84	0.735	0.7
800	0.827	0.73	0.698
1200	0.81	0.73	0.669
12000	0.88	0.789	

Tabla 132. Potencial de repasivación a 293 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.04	0.05	0.028
2.903089987	0.043	0.048	0.025
3.079181246	0.05	0.045	0.025
4.079181246	0.045	0.07	

Tabla 133. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 293 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.111	-0.185	-0.122
800	-0.117	-0.179	-0.122
1200	-0.122	-0.188	-0.101
12000	-0.158	-0.196	

Tabla 134. Potencial de corrosión a 293 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.991	0.97	0.85
2.903089987	0.987	0.957	0.845
3.079181246	0.982	0.963	0.795
4.079181246	1.083	1.055	

Tabla 135. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 293 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.85	0.747	0.683
800	0.847	0.73	0.67
1200	0.844	0.735	0.668
12000	0.914	0.847	

Tabla 136. Potencial de resquicio a 298 K

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.81	0.7	0.654
800	0.806	0.698	0.648
1200	0.803	0.698	0.645
12000	0.84	0.743	

Tabla 137. Potencial de repasivación a 298 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.04	0.047	0.029
2.903089987	0.041	0.032	0.022
3.079181246	0.041	0.037	0.023
4.079181246	0.074	0.104	

Tabla 138. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 298 K.

Cl⁻ + F⁻(ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.13	-0.163	-0.135
800	-0.148	-0.189	-0.122
1200	-0.159	-0.224	-0.102
12000	-0.181	-0.2	

Tabla 139. Potencial de corrosión a 298 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.98	0.91	0.818
2.903089987	0.995	0.919	0.792
3.079181246	1.003	0.959	0.77
4.079181246	1.095	1.047	

Tabla 140. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 298 K.

Cl⁻ + F⁻(ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.856	0.74	0.69
800	0.853	0.738	0.675
1200	0.84	0.735	0.667
12000	0.91	0.82	

Tabla 141. Potencial de resquicio a 303 K.

Cl⁻ + F⁻(ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.817	0.7	0.645
800	0.803	0.698	0.642
1200	0.8	0.695	0.64
12000	0.84	0.74	

Tabla 142. Potencial de repasivación a 303 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.039	0.04	0.045
2.903089987	0.05	0.04	0.033
3.079181246	0.04	0.04	0.027
4.079181246	0.07	0.08	

Tabla 143. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 303 K.

Cl⁻ + F⁻(ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.127	-0.148	-0.123
800	-0.177	-0.192	-0.1
1200	-0.167	-0.206	-0.113
12000	-0.158	-0.215	

Tabla 144. Potencial de corrosión a 303 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.983	0.888	0.813
2.903089987	1.03	0.93	0.775
3.079181246	1.007	0.941	0.78
4.079181246	1.068	1.035	

Tabla 145. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 303 K.

Cl⁻ + F⁻(ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.845	0.737	0.698
800	0.84	0.725	0.661
1200	0.83	0.727	0.648
12000	0.9	0.818	

Tabla 146. Potencial de resquicio a 308 K.

Cl⁻ + F⁻(ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.805	0.693	0.638
800	0.798	0.685	0.613
1200	0.795	0.68	0.6
12000	0.81	0.703	

Tabla 147. Potencial de repasivación a 308 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.04	0.044	0.06
2.903089987	0.042	0.04	0.048
3.079181246	0.035	0.047	0.048
4.079181246	0.09	0.115	

Tabla 148. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 308 K.

Cl⁻ + F⁻(ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.124	-0.158	-0.117
800	-0.156	-0.205	-0.109
1200	-0.185	-0.208	-0.102
12000	-0.157	-0.207	

Tabla 149. Potencial de corrosión a 308 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.602059991	0.969	0.895	0.815
2.903089987	0.996	0.93	0.77
3.079181246	1.015	0.935	0.75
4.079181246	1.057	1.025	

Tabla 150. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 308 K.p

- MATERIAL B

T (K)	pH 6.5
363	1.07
358	1.12

Tabla 151. Potencial de picadura para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 6.5
363	0.96
358	1.014

Tabla 152. Potencial de repasivación para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 6.5
363	0.11
358	0.106

Tabla 153. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 6.5
363	-0.06
358	-0.04

Tabla 154. Potencial de corrosión para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 6.5
363	1.13
358	1.16

Tabla 155. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión para 400 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
348	1.086	
343	1.106	
338		1.096
333	1.112	1.099
328		
323	1.116	1.11
318	1.123	1.115

Tabla 156. Potencial de picadura para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
348	1.051	
343	1.074	
338		1.056
333	1.082	1.063
328		
323	1.089	1.078
318	1.098	1.087

Tabla 157. Potencial de repasivación para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
348	0.035	
343	0.032	
338		0.04
333	0.03	0.036
328		
323	0.027	0.032
318	0.025	0.028

Tabla 158. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
348	-0.014	
343	-0.014	
338		0.016
333	-0.048	-0.003
328		
323	-0.064	-0.04
318	-0.082	-0.065

Tabla 159. Potencial de corrosión para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
348	1.1	
343	1.13	
338		1.08
333	1.16	1.1
328		
323	1.18	1.15
318	1.205	1.18

Tabla 160. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión para 600 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
313	1.054	
308	1.068	1.064
303	1.074	1.07
298		1.077

Tabla 161. Potencial de picadura para 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
313	1.044	
308	1.061	1.054
303	1.07	1.065
298		1.072

Tabla 162. Potencial de repasivación para 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
313	0.01	
308	0.007	0.01
303	0.004	0.005
298		0.005

Tabla 163. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación para 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
313	-0.096	
308	-0.082	-0.026
303	-0.101	-0.034
298		-0.073

Tabla 164. Potencial de corrosión para 6000 ppm de cloruros.

T (K)	pH 3.5	pH 6.5
313	1.15	
308	1.15	1.09
303	1.175	1.104
298		1.15

Tabla 165. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión para 6000 ppm de cloruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.923	0.796	0.777
298	0.917	0.794	0.767
303	0.896	0.777	0.758
308	0.87	0.771	0.744

Tabla 166. Potencial de picadura a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.88	0.736	0.672
298	0.867	0.724	0.647
303	0.851	0.715	0.633
308	0.84	0.71	0.609

Tabla 167. Potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.043	0.06	0.105
298	0.05	0.07	0.12
303	0.045	0.062	0.125
308	0.03	0.061	0.135

Tabla 168. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.018	-0.164	-0.108
298	-0.108	-0.146	-0.098
303	-0.101	-0.133	-0.117
308	-0.075	-0.138	-0.116

Tabla 169. Potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	1.025	0.96	0.885
298	1.025	0.94	0.865
303	0.997	0.91	0.875
308	0.945	0.909	0.86

Tabla 170. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.925	0.781	0.77
298	0.914	0.78	0.766
303	0.88	0.778	0.75
308	0.856	0.76	0.749

Tabla 171. Potencial de picadura a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.87	0.741	0.664
298	0.869	0.731	0.633
303	0.861	0.72	0.63
308	0.84	0.706	0.599

Tabla 172. Potencial de repasivación a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.055	0.04	0.106
298	0.045	0.049	0.133
303	0.019	0.058	0.12
308	0.016	0.054	0.15

Tabla 173. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.096	-0.139	-0.086
298	-0.106	-0.12	-0.034
303	-0.049	-0.102	0.009
308	-0.04	-0.074	0.019

Tabla 174. Potencial de corrosión a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	1.021	0.92	0.856
298	1.02	0.9	0.8
303	0.929	0.88	0.741
308	0.896	0.834	0.73

Tabla 175. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.92	0.782	0.769
298	0.919	0.776	0.75
303	0.876	0.76	0.74
308	0.86	0.75	0.69

Tabla 176. Potencial de picadura a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.88	0.752	0.654
298	0.865	0.721	0.64
303	0.863	0.716	0.631
308	0.835	0.7	0.59

Tabla 177. Potencial de repasivación a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.04	0.03	0.115
298	0.054	0.055	0.11
303	0.013	0.044	0.109
308	0.025	0.05	0.1

Tabla 178. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.081	-0.148	-0.09
298	-0.071	-0.139	-0.097
303	-0.064	-0.15	-0.084
308	-0.062	-0.149	-0.088

Tabla 179. Potencial de corrosión a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	1.001	0.93	0.859
298	0.99	0.915	0.847
303	0.94	0.91	0.824
308	0.922	0.899	0.778

Tabla 180. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5
293	0.956	0.896
298	0.954	0.89
303	0.947	0.86
308	0.938	0.85

Tabla 181. Potencial de picadura a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5
293	0.886	0.806
298	0.884	0.8
303	0.872	0.76
308	0.848	0.73

Tabla 182. Potencial de repasivación a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5
293	0.07	0.09
298	0.07	0.09
303	0.075	0.1
308	0.09	0.12

Tabla 183. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5
293	-0.104	-0.154
298	-0.096	-0.15
303	-0.093	-0.17
308	-0.097	-0.175

Tabla 184. Potencial de corrosión a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T(K)	pH 2	pH 3.5
293	1.06	1.05
298	1.05	1.04
303	1.04	1.03
308	1.035	1.025

Tabla 185. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

Cl ⁻ + F ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.923	0.796	0.777
800	0.925	0.781	0.77
1200	0.92	0.782	0.769
12000	0.956	0.896	

Tabla 186. Potencial de picadura a 293 K.

Cl ⁻ + F ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.88	0.73	0.672
800	0.87	0.741	0.664
1200	0.88	0.752	0.654
12000	0.886	0.806	

Tabla 187. Potencial de repasivación a 293 K.

log (Cl ⁻ + F ⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.043	0.066	0.105
2.90309	0.055	0.04	0.106
3.07918	0.04	0.03	0.115
4.07918	0.07	0.09	

Tabla 188. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 293 K.

Cl ⁻ + F ⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.018	-0.164	-0.108
800	-0.106	-0.12	-0.034
1200	-0.081	-0.148	-0.09
12000	-0.104	-0.154	-

Tabla 189. Potencial de corrosión a 293 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.941	0.96	0.885
2.90309	1.031	0.901	0.804
3.07918	1.001	0.93	0.859
4.07918	1.06	1.05	

Tabla 190. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 293 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.917	0.794	0.767
800	0.914	0.78	0.766
1200	0.919	0.776	0.75
12000	0.954	0.89	

Tabla 191. Potencial de picadura a 298 K

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.867	0.724	0.647
800	0.869	0.731	0.633
1200	0.865	0.721	0.64
12000	0.884	0.8	

Tabla 192. Potencial de repasivación a 298 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.05	0.07	0.12
2.90309	0.045	0.049	0.133
3.07918	0.054	0.055	0.11
4.07918	0.07	0.09	

Tabla 193. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 298 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.108	-0.146	-0.098
800	-0.106	-0.12	-0.034
1200	-0.071	-0.139	-0.097
12000	-0.096	-0.15	-

Tabla 194. Potencial de corrosión a 298 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	1.025	0.94	0.865
2.90309	1.02	0.9	0.8
3.07918	0.99	0.915	0.847
4.07918	1.05	1.04	

Tabla 195. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 298 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.896	0.777	0.758
800	0.88	0.778	0.75
1200	0.876	0.76	0.74
12000	0.947	0.86	

Tabla 196. Potencial de picadura a 303 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.851	0.715	0.633
800	0.861	0.72	0.63
1200	0.863	0.716	0.631
12000	0.872	0.76	

Tabla 197. Potencial de repasivación a 303 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.045	0.062	0.125
2.90309	0.019	0.058	0.12
3.07918	0.013	0.044	0.109
4.07918	0.075	0.1	

Tabla 198. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 303 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.101	-0.133	-0.117
800	-0.049	-0.102	0.009
1200	-0.064	-0.15	-0.084
12000	-0.093	-0.17	

Tabla 199. Potencial de corrosión a 303 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.997	0.91	0.875
2.90309	0.929	0.88	0.741
3.07918	0.94	0.91	0.824
4.07918	1.04	1.03	

Tabla 200. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 303 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.87	0.771	0.744
800	0.856	0.76	0.749
1200	0.86	0.75	0.69
12000	0.938	0.85	

Tabla 201. Potencial de picadura a 308 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.84	0.71	0.609
800	0.84	0.706	0.599
1200	0.835	0.7	0.59
12000	0.848	0.73	

Tabla 202. Potencial de repasivación a 308 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.03	0.061	0.135
2.90309	0.016	0.054	0.15
3.07918	0.025	0.05	0.1
4.07918	0.09	0.12	

Tabla 203. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de repasivación a 308 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.075	-0.138	-0.116
800	-0.04	-0.074	0.019
1200	-0.062	-0.149	-0.088
12000	-0.097	-0.175	

Tabla 204. Potencial de corrosión a 308 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.945	0.909	0.86
2.90309	0.896	0.834	0.73
3.07918	0.922	0.899	0.778
4.07918	1.035	1.025	

Tabla 205. Diferencia entre el potencial de picadura y el potencial de corrosión a 308 K.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
363	1.156	1.09
358		1.113

Tabla 206. Potencial de resquicio a 200 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
363	1.106	1.008
358		1.033

Tabla 207. Potencial de repasivación a 200 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
363	0.05	0.082
358		0.08

Tabla 208. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 200 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
363	-0.024	-0.072
358		-0.072

Tabla 209. Potencial de corrosión a 200 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
363	1.18	1.162
358		1.202

Tabla 210. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 200 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
363		1.048
358	1.1	1.086
353	1.126	1.116
348	1.135	1.12

Tabla 211. Potencial de resquicio a 400 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
363		0.968
358	1.03	1.012
353	1.06	1.046
348	1.096	1.065

Tabla 212. Potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
363		0.08
358	0.07	0.074
353	0.066	0.07
348	0.039	0.055

Tabla 213. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
363		-0.072
358	-0.08	-0.069
353	-0.074	-0.074
348	-0.075	-0.075

Tabla 214. Potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros.

(K)	pH 3.5	pH 6.5
363		1.12
358	1.18	1.155
353	1.2	1.19
348	1.21	1.195

Tabla 215. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
318	1.085	1.076
313	1.092	1.081
308	1.101	1.087

Tabla 216. Potencial de resquicio a 600 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
318	1.04	1.023
313	1.057	1.041
308	1.066	1.052

Tabla 217. Potencial de repasivación a 600 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
318	0.045	0.053
313	0.035	0.04
308	0.035	0.035

Tabla 218. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 600 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
318	-0.028	-0.009
313	-0.048	-0.039
308	-0.079	-0.043

Tabla 219. Potencial de corrosión a 600 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
318	1.113	1.085
313	1.14	1.12
308	1.18	1.13

Tabla 220. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 600 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
308	1.035	1.03
303	1.041	1.036
298	1.045	1.041

Tabla 221. Potencial de resquicio a 6000 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
308	0.975	0.97
303	0.986	0.981
298	0.995	0.991

Tabla 222. Potencial de repasivación a 6000 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
308	0.06	0.06
303	0.055	0.055
298	0.05	0.05

Tabla 223. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 6000 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
308	-0.095	-0.02
303	-0.114	-0.084
298	-0.125	-0.099

Tabla 224. Potencial de corrosión a 6000 ppm de cloruros.

T(K)	pH 3.5	pH 6.5
308	1.13	1.05
303	1.155	1.12
298	1.17	1.14

Tabla 225. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 6000 ppm de cloruros.

Cl⁻ (ppm)	pH 3.5	pH 6.5
600	1.101	1.087
6000	1.041	1.03

Tabla 226. Potencial de resquicio a 308 K.

Cl⁻ (ppm)	pH 3.5	pH 6.5
600	1.066	1.052
6000	0.986	0.97

Tabla 227. Potencial de repasivación a 353 K.

log (Cl⁻)	pH 3.5	pH 6.5
2.7781513	0.035	0.035
3.7781513	0.055	0.06

Tabla 228. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 353 K.

Cl⁻ (ppm)	pH 3.5	pH 6.5
600	-0.079	-0.043
6000	-0.114	-0.02

Tabla 229. Potencial de corrosión a 353 K.

log (Cl⁻)	pH 3.5	pH 6.5
2.7781513	1.18	1.131
3.7781513	1.115	1.05

Tabla 230. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 353 K.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.914	0.789	0.771
298	0.901	0.777	0.763
303	0.894	0.763	0.75
308	0.855	0.76	0.74

Tabla 231. Potencial de resquicio a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.867	0.731	0.671
298	0.854	0.717	0.639
303	0.837	0.685	0.631
308	0.794	0.683	0.6

Tabla 232. Potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.047	0.058	0.1
298	0.047	0.06	0.124
303	0.057	0.078	0.119
308	0.061	0.077	0.14

Tabla 233. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.066	-0.131	-0.022
298	-0.059	-0.128	0.000
303	-0.046	-0.086	0.008
308	-0.025	-0.079	0.04

Tabla 234. Potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.98	0.92	0.793
298	0.96	0.905	0.763
303	0.94	0.849	0.742
308	0.88	0.839	0.7

Tabla 235. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 400 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.907	0.775	0.763
298	0.895	0.78	0.76
303	0.874	0.757	0.745
308	0.851	0.75	0.74

Tabla 236. Potencial de resquicio a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.871	0.741	0.663
298	0.849	0.726	0.627
303	0.835	0.713	0.612
308	0.8	0.7	0.589

Tabla 237. Potencial de repasivación a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.036	0.034	0.1
298	0.046	0.054	0.133
303	0.039	0.044	0.133
308	0.051	0.05	0.151

Tabla 238. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.12	-0.119	-0.059
298	-0.11	-0.109	-0.062
303	-0.113	-0.095	-0.053
308	-0.09	-0.09	-0.041

Tabla 239. Potencial de corrosión a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	1.027	0.894	0.822
298	1.005	0.889	0.822
303	0.987	0.852	0.798
308	0.941	0.84	0.781

Tabla 240. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 800 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.913	0.771	0.753
298	0.903	0.763	0.743
303	0.85	0.754	0.731
308	0.847	0.751	0.73

Tabla 241. Potencial de resquicio a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.865	0.742	0.642
298	0.851	0.71	0.637
303	0.83	0.703	0.6
308	0.795	0.694	0.587

Tabla 242. Potencial de repasivación a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.048	0.029	0.111
298	0.052	0.053	0.106
303	0.02	0.051	0.131
308	0.052	0.057	0.143

Tabla 243. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	-0.079	-0.12	-0.102
298	-0.08	-0.13	-0.102
303	-0.074	-0.101	-0.101
308	-0.058	-0.096	-0.099

Tabla 244. Potencial de corrosión a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
293	0.992	0.891	0.855
298	0.983	0.893	0.845
303	0.924	0.855	0.832
308	0.905	0.847	0.829

Tabla 245. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 1200 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	0.941	0.886
298	0.937	0.881
303	0.935	0.854
308	0.927	0.85

Tabla 246. Potencial de resquicio a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	0.877	0.793
298	0.863	0.781
303	0.851	0.753
308	0.835	0.725

Tabla 247. Potencial de repasivación a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	0.064	0.093
298	0.074	0.1
303	0.084	0.101
308	0.092	0.125

Tabla 248. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	-0.109	-0.153
298	-0.12	-0.132
303	-0.084	-0.141
308	-0.098	-0.134

Tabla 249. Potencial de corrosión a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

T (K)	pH 2	pH 3.5
293	1.05	1.039
298	1.057	1.013
303	1.019	0.995
308	1.025	0.984

Tabla 250. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 12000 ppm de cloruros y fluoruros.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.914	0.789	0.771
800	0.907	0.775	0.76
1200	0.913	0.771	0.753
12000	0.941	0.886	

Tabla 251. Potencial de resquicio a 293 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.867	0.731	0.671
800	0.871	0.741	0.663
1200	0.865	0.742	0.642
12000	0.877	0.793	

Tabla 252. Potencial de repasivación a 293 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.047	0.058	0.1
2.90309	0.036	0.034	0.097
3.07918	0.048	0.029	0.111
4.07918	0.064	0.093	

Tabla 253. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 293 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.066	-0.131	-0.022
800	-0.12	-0.119	-0.059
1200	-0.079	-0.12	-0.102
12000	-0.109	-0.153	

Tabla 254. Potencial de corrosión a 293 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.98	0.92	0.793
2.90309	1.027	0.894	0.819
3.07918	0.992	0.891	0.855
4.07918	1.05	1.039	

Tabla 255. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 293 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.901	0.777	0.763
800	0.895	0.78	0.76
1200	0.903	0.763	0.743
12000	0.937	0.881	

Tabla 256. Potencial de resquicio a 298 K

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.854	0.717	0.639
800	0.849	0.726	0.627
1200	0.851	0.71	0.637
12000	0.863	0.781	

Tabla 257. Potencial de repasivación a 298 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.047	0.06	0.124
2.90309	0.046	0.054	0.133
3.07918	0.052	0.053	0.106
4.07918	0.074	0.1	

Tabla 258. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 298 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.059	-0.128	0.000
800	-0.11	-0.109	-0.062
1200	-0.08	-0.13	-0.102
12000	-0.12	-0.132	

Tabla 259. Potencial de corrosión a 298 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.96	0.905	0.763
2.90309	1.005	0.889	0.822
3.07918	0.983	0.893	0.845
4.07918	1.057	1.013	

Tabla 260. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 298 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.894	0.763	0.75
800	0.874	0.757	0.745
1200	0.85	0.754	0.731
12000	0.935	0.854	

Tabla 261. Potencial de resquicio a 303 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.837	0.685	0.631
800	0.835	0.713	0.612
1200	0.83	0.703	0.6
12000	0.851	0.753	

Tabla 262. Potencial de repasivación a 303 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.057	0.078	0.119
2.90309	0.039	0.044	0.133
3.07918	0.02	0.051	0.131
4.07918	0.084	0.101	

Tabla 263. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 303 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.046	-0.086	0.008
800	-0.113	-0.095	0.008
1200	-0.074	-0.101	0.008
12000	-0.084	-0.141	

Tabla 264. Potencial de corrosión a 303 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.94	0.849	0.742
2.90309	0.987	0.852	0.737
3.07918	0.924	0.855	0.723
4.07918	1.019	0.995	

Tabla 265. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 303 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.855	0.76	0.74
800	0.851	0.75	0.74
1200	0.847	0.754	0.731
12000	0.927	0.85	

Tabla 266. Potencial de resquicio a 308 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	0.794	0.683	0.6
800	0.8	0.7	0.589
1200	0.795	0.694	0.587
12000	0.835	0.725	

Tabla 267. Potencial de repasivación a 308 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.061	0.077	0.14
2.90309	0.051	0.05	0.151
3.07918	0.052	0.06	0.144
4.07918	0.092	0.125	

Tabla 268. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de repasivación a 308 K.

Cl⁻ + F⁻ (ppm)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
400	-0.025	-0.079	0.04
800	-0.09	-0.09	-0.041
1200	-0.058	-0.096	-0.099
12000	-0.098	-0.134	

Tabla 269. Potencial de corrosión a 308 K.

log (Cl⁻ + F⁻)	pH 2	pH 3.5	pH 6.5
2.60206	0.88	0.839	0.7
2.90309	0.941	0.84	0.781
3.07918	0.905	0.85	0.83
4.07918	1.025	0.984	

Tabla 270. Diferencia entre el potencial de resquicio y el potencial de corrosión a 308 K.

